

Série A - N° 1292

N° d'ordre :

2164

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris

pour obtenir

le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

René VANIER de SAINT-AUNAY

Ingénieur-Chimiste E. P. C. I.

Licencié ès-Sciences.

I^{re} Thèse: Action de l'effluve électrique sur les
carbures d'hydrogène

II^e Thèse: Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 24 Avril 1931 devant la Commission d'examen:

MM. J. PERRIN	Président
E. BLAISE	} Examinateurs
M ^{me} RAMART-LUCAS	

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Série A - N° 1292

N° d'ordre :

2164

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris

pour obtenir

le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

René VANIER de SAINT-AUNAY

Ingénieur-Chimiste E. P. C. I.

Licencié ès-Sciences.

I^{re} Thèse: Action de l'effluve électrique sur les
carbures d'hydrogène

II^e Thèse: Propositions données par la Faculté.

Soutenues le Avril 1931 devant la Commission d'examen :

MM. J. PERRIN	Président
E. BLAISE	} Examineurs
M ^{me} RAMART-LUCAS . . .	

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires {
A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
E. HEROUARD.

Emile PICARD Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KËNIGS Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT Minéralogie.
P. PAINLÈVE Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN Chimie minérale.
Emile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS Aviation.
Jean PERRIN Chimie physique.
Rémy PERRIER Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM Physique.
M. MOLLIARD Physiologie végétale.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE Physiologie générale.
E. VESSIOT Théorie des fonctions et théorie des trans-
formations.

Professeurs {
A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY Physique.
Charles PEREZ Zoologie.
Léon BERTRAND Géologie structurale et géologie appliquée.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
P. PORTIER Physiologie comparée.
E. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD Botanique.
Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCQ Biologie maritime.
G. JULIA Mathématiques générales.
A. MAILHE Etude des combustibles.
L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB Géologie.
P. PASCAL Chimie minérale.
Léon BRILLOUIN Théories physiques.
V. AUGER Chimie appliquée.
E. ESCLANGON Astronomie.
H. BENARD Mécanique expérimentale des fluides.
G. MAUGUIN Minéralogie.
L. BLARINGHEM Botanique.

A. MICHEL-LEVY Pétrographie.
E. PECHARD Chimie (Enseignement P.C.N.).
M. GUICHARD Chimie minérale.
A. GUILLET Physique.
A. DEREIMS Géologie.
A. DENJOY Calcul différentiel et intégral.
E. DARMOIS Physique.
G. BRUHAT Physique.
H. MOUTON Chimie physique.
L. JOLEAUD Paléontologie.
M. JAVILLIER Chimie biologique.
A. DUFOUR Physique (P. C. N.).
F. PICARD Zoologie (Evolution des
êtres organisés).
ROBERT-LEVY Zoologie.
L. DUNOYER Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND Botanique (P. C. N.).
A. DEBIERNE Radioactivité.
M. FRECHET Calcul des Probabilités et
Physique mathématique.
M^{me} RAMART-LUCAS Chimie organique.

Secrétaire A. PACAUD.



A MES PARENTS

A mon maître,
Georges MIGNONAC



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Ce travail a été exécuté, pendant les années 1927 à 1930, au Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Strasbourg.

J'exprime à mon maître, Monsieur le Professeur Mignot, toute ma reconnaissance pour le soin constant qu'il a apporté, au cours de ces recherches, au développement de mon initiative et pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués.

Je remercie Monsieur P. Th. Muller, Doyen honoraire de la Faculté des Sciences, pour le bienveillant accueil qu'il m'a réservé dans son Institut de Chimie, et Monsieur Ribaud, Professeur de physique expérimentale, pour les conseils qu'il a bien voulu me donner.

J'adresse également mes remerciements aux Etablissements Kuhlmann, à la générosité desquels je dois d'avoir pu effectuer ces recherches, et à Monsieur Georges Guillevic pour l'intérêt qu'il me porte depuis de nombreuses années.

ACTION DE L'EFFLUVE ELECTRIQUE SUR LES CARBURES D'HYDROGENE

INTRODUCTION

Les applications les plus importantes de l'étincelle et de l'effluve électriques à la chimie sont à l'heure actuelle la préparation de l'ozone par action de l'effluve sur un courant d'oxygène ou d'air et la synthèse de l'acide nitrique par le procédé à l'arc. La théorie de l'action chimique de la décharge électrique repose sur la dissociation des molécules en atomes, la molécule finale résultant de l'union directe de ces derniers. Cette théorie a l'avantage d'expliquer à la fois la formation dans l'arc électrique, à partir de leurs éléments, d'un composé endothermique comme le bioxyde d'azote et d'un composé exothermique comme l'ammoniac, puisque, à partir des atomes, tous les corps sont fortement exothermiques. On attribua tout d'abord cette dissociation à un phénomène purement thermique: aux températures élevées réalisées localement par les décharges électriques, les molécules sont dissociées en atomes qui, dans les régions plus froides, s'unissent pour former la nouvelle molécule (1).

Mais, en essayant d'appliquer les calculs de la mécanique chimique à la formation du bioxyde d'azote à partir de l'azote et de l'oxygène, on trouva, les températures les plus élevées dues aux décharges ne dépassant pas 3000°, qu'on devait obtenir 4 % de bioxyde d'azote au lieu de 14,5 % réellement obtenus. Haber (2) et Holwech (3) en déduisirent qu'il devait y avoir une action électronique; la dissociation en atomes fut alors attribuée à des phénomènes d'activation dans lesquels la molécule, par suite de chocs (choc mou, avec un électron suffisamment rapide, ou choc avec une autre molé-

(1) Briner et Mettler: Journ. Ch. Ph., 6 p. 137 (1908).

Briner et Durand: Journ. Ch. Ph., 7 p. 1 (1909).

(2) Haber : Z. el. Ch. 13 p. 724 (1907). — 14 p. 689 (1908). — 16 p 789 (1910). — 16 p. 796 (1910).

(3) Holwech: Z. el. Ch. 16 p. 309 (1910). — 16 p. 804 (1910).

cule déjà excitée) acquiert une énergie de vibration supérieure, correspondant à un écartement plus grand des positions moyennes des atomes de la molécule, et, si l'énergie apportée est suffisante, cette « molécule activée » se scinde en ses atomes constituants.

Enfin, on a émis l'hypothèse que, les rayons ultraviolets produits par une lampe à vapeur de mercure ayant une action chimique, ceux qui sont émis pendant le passage de l'effluve doivent agir au sein même du gaz d'une manière bien plus efficace (1).

L'hypothèse la plus intéressante est celle qui admet une étape intermédiaire caractérisée par l'existence de « molécules activées ». Les travaux les plus complets concernant l'action chimique de la décharge électrique ont été effectués sur des corps minéraux et aucune réaction chimique due à l'existence de ces molécules activées n'a permis de mettre en évidence de cette manière la présence de telles molécules. La plasticité du carbone, c'est-à-dire son aptitude à former de nombreuses combinaisons, nous a conduit à penser que nous pourrions peut-être, en étudiant l'action de l'effluve sur les corps organiques, isoler certaines substances dont la formation s'expliquerait par l'intermédiaire des molécules activées.

Les différents travaux sur l'action de l'effluve dans le domaine organique montrent qu'à cet égard les combinaisons carbonées ne sont pas d'un égal intérêt. Les composés oxygénés, par exemple, donnent en général naissance à des molécules plus simples (CO , CO_2 , H_2), tandis que les carbures d'hydrogène se transforment en carbures gazeux, et surtout en carbures plus condensés qui, d'après les recherches jusqu'alors effectuées, ont des poids moléculaires élevés et dont la constitution est inconnue.

Nous avons pensé que, si l'on arrivait à obtenir des carbures suffisamment simples pour que l'on puisse en déterminer la constitution, la connaissance de celle-ci permettrait d'élucider le mécanisme de l'action de l'effluve.

Dans le présent travail, nous avons donc mis volontairement de côté les composés oxygénés pour nous attacher uniquement à l'étude de l'action de l'effluve électrique sur les carbures d'hydrogène. Pour chacun de ceux-ci, nous avons

(1) Bodenstein: Z. Phys. Ch. T. 85, p. 329 (1913),

identifié autant que possible les carbures condensés. Nous ne sommes pas toujours parvenu à la connaissance de la totalité de ces derniers, car l'action de l'effluve est en général fort complexe, mais nous avons pu identifier les premiers termes de la condensation, ce qui nous a permis de fixer le mécanisme de l'effluve.

Nous avons d'autre part suivi la réaction par l'analyse des carbures gazeux obtenus en même temps.

Nous présenterons cette étude d'après le plan suivant:

Première Partie

Action de l'effluve sur les carbures gazeux

Chapitre 1^{er}: Généralités sur les dispositifs expérimentaux utilisés;

Chapitre II: Action de l'effluve sur l'acétylène;

Chapitre III: Action de l'effluve sur un mélange d'hydrogène et d'acétylène;

Chapitre IV: Action de l'effluve sur l'éthylène;

Chapitre V : Action de l'effluve sur l'éthane;

Chapitre VI: Action de l'effluve sur le méthane;

Chapitre VII: Comparaisons entre les différentes actions de l'effluve sur les carbures gazeux.

Deuxième Partie

Action de l'effluve sur les vapeurs de carbures liquides

Chapitre I^{er}: Généralités sur le dispositif expérimental;

Chapitre II: Action de l'effluve sur les vapeurs de benzène;

Chapitre III: Action de l'effluve sur les vapeurs de toluène;

Chapitre IV: Action de l'effluve sur les vapeurs d'hexane.

Troisième Partie

Conclusions

PREMIERE PARTIE

ACTION DE L'EFFLUVE SUR LES CARBURES GAZEUX

CHAPITRE I^{er}

Généralités sur les dispositifs expérimentaux utilisés

Ainsi que nous l'avons vu, nous nous sommes proposé d'obtenir, au lieu de carbures à poids moléculaires élevés, des carbures plus simples pouvant représenter les premiers termes de la condensation.

Pour cela, nous avons été conduit à modifier les conditions expérimentales généralement adoptées jusqu'ici. Nos appareils restent schématiquement semblables à l'ozoniseur de Berthelot, mais nous les avons utilisés de manière à remplir deux conditions :

1) Dans les différents mémoires traitant de l'action de l'effluve sur les corps organiques, le circuit électrique n'est en général caractérisé que par la longueur maximum d'étincelle que peut donner une bobine de Ruhmkorff alimentant l'effluveur. Mais l'intensité qui traverse ce dernier n'étant pas connue, il est probable que les différents expérimentateurs ont jusqu'ici opéré avec des intensités bien supérieures à celle qui traverse l'appareil au moment où l'effluve commence à passer; d'où une action intense de celui-ci. C'est ainsi que H. P. Kaufmann (1), dans un appareil analogue à celui que nous utilisons, transforme, en 1 h. à 1 h. 30, 30 à 50 grammes d'acétylène en produits liquides, tandis qu'en nous plaçant au voisinage de l'effluve minimum, nous transformons seulement 2 gr. d'acétylène dans le même temps, mais les liquides obtenus ont des poids moléculaires plus faibles que ceux préparés par Kaufmann.

Cette action intense de l'effluve se produit par deux phénomènes distincts:

a) formation de produits primaires, qui, soumis à un effluve puissant, réagissent à leur tour;

(1) Kaufmann : Liebig's Annalen 417 p. 34 à 59 (1918).

b) action de la chaleur, dûe au passage du courant, qui tend à polymériser et à résinifier les produits primaires.

Dans toutes nos expériences, nous nous sommes donc astreint à opérer avec des *intensités voisines de l'intensité minimum*.

Dans ces conditions, si l'on opère avec un courant ayant une fréquence égale à celle du secteur (50 périodes), la vitesse de transformation des gaz, comme nous le verrons dans le chapitre concernant l'acétylène, est petite et l'étude des corps, ainsi obtenus en faible quantité, est rendue laborieuse. Nous avons pu contourner cette difficulté en réalisant des *effluves sous haute fréquence* qui augmentent la vitesse de réaction.

2) Les gaz soumis à l'effluve subissent son action pendant un temps relativement long: Berthelot enferme un certain volume gazeux dans un effluveur et fait passer l'effluve jusqu'à ce que le volume et la composition des gaz fournis ne changent plus; Kaufmann utilise un courant d'acétylène aussi rapide que le permet la condensation, sans qu'il s'échappe d'acétylène à la sortie du tube effluveur.

Ainsi les gaz séjournent dans le tube en se transformant en autres gaz et en liquides qui, coulant lentement le long des parois, sont à leur tour soumis à l'effluve.

Nous avons donc essayé de *soustraire à l'action de l'effluve les produits primaires* résultant de cette action. Nous y sommes parvenu en réalisant un circuit fermé dans lequel les gaz, mis en mouvement au moyen d'une pompe spéciale, traversent l'effluveur à une vitesse suffisante pour entraîner hors de celui-ci les liquides volatils formés. Ceux-ci sont alors condensés dans des tubes très bien refroidis par de la neige carbonique. Les gaz non condensables reviennent dans l'effluveur.

Ce dispositif a évidemment l'inconvénient de soumettre à l'effluve, outre le gaz initialement introduit, un mélange d'autres gaz, mais il présente l'avantage d'accumuler ces derniers et de pouvoir ainsi en connaître plus aisément la nature et de suivre leur évolution.

DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Nous allons maintenant décrire en détail les dispositifs expérimentaux (circuit électrique et circuit des gaz) qui nous ont permis respectivement de réaliser ces deux conditions : opérer avec des effluves peu intenses conduisant cependant à des condensations suffisamment rapides, et soustraire à l'action de l'effluve les produits primaires.

Nous commencerons d'abord par la description du circuit électrique que nous avons également utilisé pour l'étude de l'action de l'effluve sur les vapeurs de carbures liquides.

Circuit électrique (1)

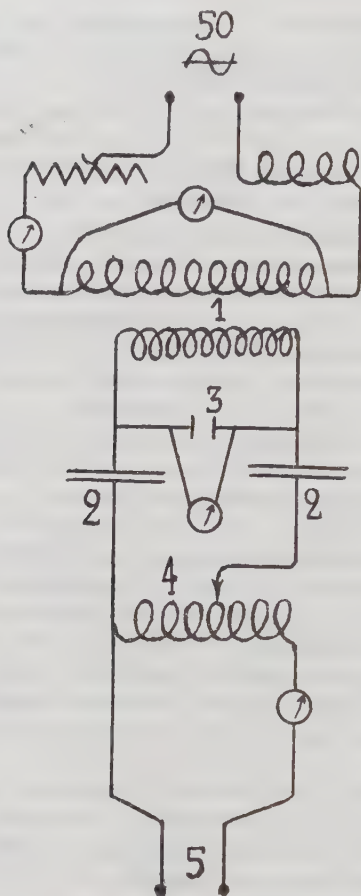


Fig. 1

1 Transformateur 2 Condensateurs 3 Eclateur
4 Self variable 5 Utilisation (Effluveur)

Il comprend (fig. 1) un transformateur élévateur de tension (le rapport de transformation étant de 100), dont le pri-

(1) Appareil à haute fréquence de la Maison Gaiffe-Gallot et Pilon.

maire est branché sur le secteur (50 périodes), par l'intermédiaire d'un rhéostat, destiné à régler la tension aux bornes du transformateur, et, d'une self fixe, qui, limitant l'intensité au primaire, évite la formation d'un arc à l'éclateur. Un volt-mètre et un ampèremètre permettent de mesurer la tension et l'intensité au primaire. Le secondaire alimente deux condensateurs de $0 \mu F, 0065$ dont la décharge, dans un circuit comprenant un éclateur et une self variable, produit le courant à haute fréquence. La self est telle que la longueur d'onde produite par le circuit oscillant à vide, varie entre 120 et 500 m.

Pour réaliser le passage de l'effluve, on branche les deux électrodes de l'effluveur aux extrémités de la self et l'on règle la tension primaire jusqu'à ce que l'effluve passe en faisant entendre un bourdonnement caractéristique. A ce moment, afin de se placer toujours dans les mêmes conditions, on règle la position du curseur sur la self de façon à réaliser la *résonance* dans le circuit de l'effluveur : c'est-à-dire que l'on cherche la position pour laquelle le milliampèremètre placé sur le circuit indique une intensité maximum. On peut alors diminuer la tension primaire pour se rapprocher de l'effluve minimum si cela est nécessaire (1).

(1) En opérant ainsi au voisinage du minimum, il peut arriver qu'à un moment donné le passage de l'effluve ne se fasse plus que par intermittences; le bourdonnement devient irrégulier et l'on observe une augmentation de l'intensité haute-fréquence, car l'effluveur fonctionne alors en condensateur et, à égalité de puissance fournie, le courant doit être plus élevé lorsqu'il est déphasé par rapport à la tension (fonctionnement en condensateur) que lorsqu'il est en phase ou moins déphasé (fonctionnement en effluveur).

Le passage défectueux de l'effluve dans les gaz est souvent dû, lorsque le condensateur est en bon état, à l'éclateur. Celui-ci comprend deux électrodes de cuivre, alimentées par le transformateur, entre lesquelles éclate l'étincelle par l'intermédiaire d'une électrode centrale également en cuivre. La distance des électrodes extrêmes à l'électrode centrale peut être réglée à volonté. L'étincelle éclate dans une atmosphère de gaz d'éclairage qui assure une plus grande régularité à la décharge. Il se forme un dépôt de charbon, tandis que les électrodes se creusent; à ce moment, l'éclateur fonctionne mal et il faut le débarrasser du charbon et polir à nouveau les électrodes.

Description du circuit des gaz

Le circuit comprend (fig. 2):

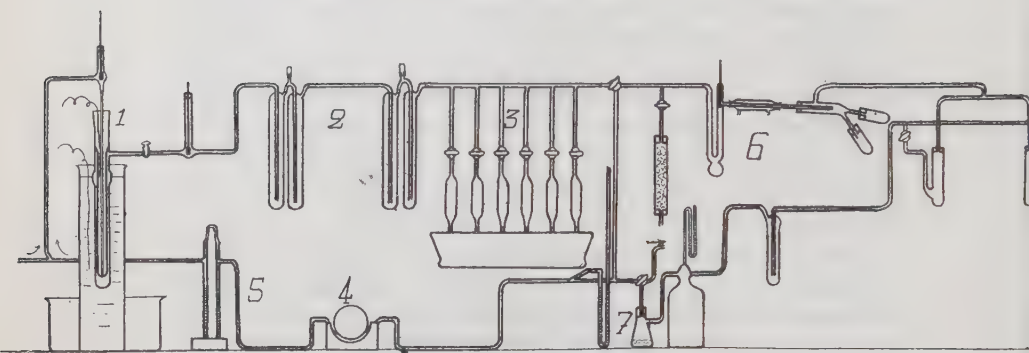


Fig. 2

1: Effluveur - 2: Condenseurs - 3: Rampe à prises de gaz - 4: Pompe de Circulation - 5: Indicateur de débit - 6: Appareil à distillation - 7: Role à P_2O_5

- 1) l'effluveur,
- 2) deux *condenseurs* doubles à pointes Vigreux plongés dans des Dewar refroidis vers -70° par un mélange de neige carbonique et d'acétone, dans lesquels le gaz abandonne les fractions liquéfiables à cette température,
- 3) une série de pipettes, placées sur la cuve à mercure, permettant d'effectuer des prises de gaz et de connaître leur composition à chaque instant,
- 4) une petite pompe qui réalise une circulation intense des gaz (1),
- 5) un indicateur de débit et un manomètre.

Le gaz à étudier est contenu dans un tube mesureur. Il traverse une série d'appareils de purification et de séchage (tubes à $CaCl_2$ puis à P_2O_5) et arrive dans le circuit des gaz un peu avant l'effluveur.

(1) Cette pompe est une sorte de cage d'écureuil dont les barreaux sont constitués par des rouleaux de laiton qui viennent tour à tour écraser, sur un demi-cylindre de bois placé à la partie inférieure, un tube de caoutchouc, où se trouve le gaz : deux rouleaux consécutifs, en pressant sur le caoutchouc, enferment un certain volume de gaz que leur rotation fait progresser.

A la fin de l'opération, afin d'éviter les manipulations de liquides en général sensibles à l'action de l'air, on distille le plus souvent sous pression réduite ou dans une atmosphère d'hydrogène les liquides condensés et on les recueille dans un appareil distillatoire branché sur le circuit par l'intermédiaire d'un robinet à trois voies. On peut ainsi distiller plusieurs fois les produits sans les mettre en contact avec l'air.

L'ensemble de l'appareil est séché avant chaque opération en le mettant en communication avec une fiole contenant de l'anhydride phosphorique et en y faisant le vide.

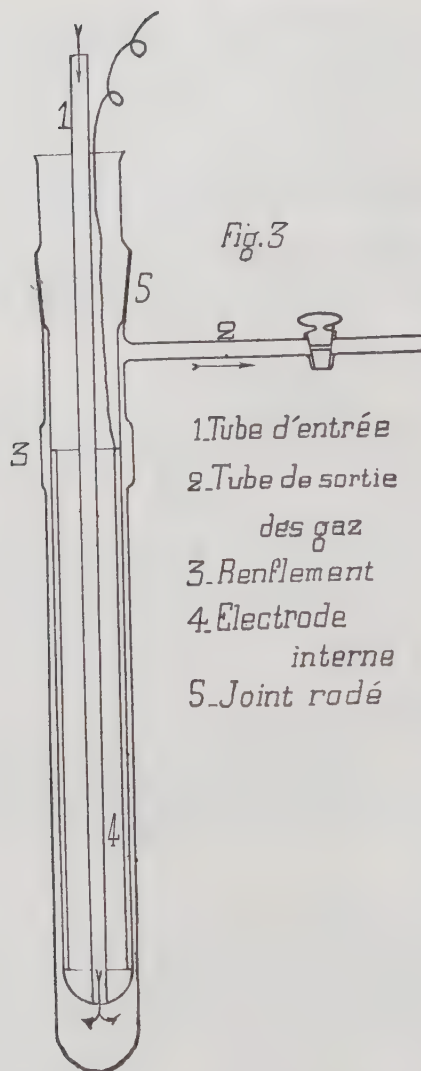
Effluveur (1).

L'appareil effluveur utilisé (fig. 3), se compose de deux tubes concentriques, en verre de Thuringe, de 1 m/m,2 d'épaisseur, séparés par un intervalle de 1 m/m où circulent les gaz et réunis par un joint rodé à leur partie supérieure. Le diamètre extérieur du tube large, est de 40 m/m environ. Le fond du tube intérieur arrive à trois centimètres du fond du tube extérieur et, dans l'espace ainsi laissé libre, des liquides peuvent se condenser à l'abri de l'effluve. Les gaz arrivent à la partie inférieure par un tube axial soudé au tube intérieur; ils sortent à la partie supérieure par un tube latéral.

L'appareil est plongé dans une large éprouvette contenant de la glace imbibée d'acide sulfurique et servant d'électrode extérieure. Il est immergé jusqu'au milieu d'un renflement de quelques millimètres destiné à éviter les claquages que l'on observe sur les bords des condensateurs électriques de ce genre.

L'électrode intérieure est constituée par un tube métallique entrant à frottement doux dans le tube intérieur; on assure l'adhérence entre les deux tubes en enroulant quelques feuilles d'aluminium autour du tube métallique. La hauteur de ce tube est telle que, les deux parties de l'appareil étant réunies, son extrémité supérieure atteigne le milieu du renflement du tube extérieur; elle est d'environ 28 cm., ce qui donne à l'électrode interne une surface de 320 cm². On évite l'échauffement de l'électrode intérieure au moyen d'une circulation d'eau froide.

(1) Nous avons utilisé différents modèles dérivés de l'ozoniseur de Berthelot. Pour l'étude des gaz, nous avons adopté un appareil rappelant celui de Kaufmann, avec des longueurs d'effluve plus faibles.



Analyse des gaz.

Les gaz, prélevés aux instants voulus dans les pipettes, sont analysés au moyen des réactifs suivants:

- 1° Acétylène et homologues: réactif de Lebeau (1);
- 2° Carbures éthyléniques homologues de l'éthylène : acide sulfurique à 63° B° (1);

(1) Lebeau et Damiens: An. Ch. (9) 8,238 (1917).

Réactif de Lebeau : HgI^2 : 25 g., KI : 30 g., H^2O : 100 g.
Alcaliniser fortement.

- 3° Ethylène : acide sulfurique fumant à 25 % d'anhydride, contenant un peu d'oxyde vanadique;
- 4° L'hydrogène est séparé du méthane et de l'éthane, en faisant passer ces gaz mélangés avec de l'air sur de l'amianté palladié, à température convenable (1). Winkler recommande de chauffer entre 300° et 400° au moyen d'une flamme, mais, dans ces conditions, il est difficile d'obtenir une température suffisamment régulière pour éviter toute combustion de méthane.

Nous avons trouvé qu'en chauffant uniformément au moyen d'un four électrique, on pouvait séparer complètement l'hydrogène du méthane et même de l'éthane à une température de 240°.

Après chaque combustion, nous avons d'ailleurs traité le mélange gazeux par la potasse de façon à nous assurer qu'il n'y avait pas de carbure brûlé et à tenir compte de la faible quantité brûlée, s'il y avait lieu.

- 5° Le méthane et l'éthane sont brûlés en les faisant arriver lentement dans de l'oxygène où une spirale de platine chauffée au rouge entretient leur combustion.

Quant aux carbures gazeux homologues (propane, propylène, butane, butène), ils se trouvent à l'état liquide dans les condenseurs refroidis par de la neige carbonique à — 70°. Aussi ne trouve-t-on jamais dans l'analyse précédente qu'un chiffre faible pour les carbures éthyléniques homologues, chiffre correspondant à la tension de vapeur, à cette température, du propylène, par exemple, qui bout à — 48°.

Si de tels carbures existent, ils sont ensuite analysés en les faisant dégager à la température ordinaire. Les carbures saturés sont brûlés de la même manière que les précédents, en ayant soin de les faire arriver très lentement sur la spirale chauffée au rouge sombre.

(1) Voir Treadwell : Analyse quantitative. Edit. Fr. p. 726.

CHAPITRE II

Action de l'effluve sur l'acétylène

HISTORIQUE

Les différents auteurs qui ont étudié jusqu'ici l'action de l'effluve sur l'acétylène, ont observé la formation de deux variétés de produits:

1) Une première variété, beaucoup plus difficile à préparer que la seconde, et constituée par un liquide huileux jaune (1), soluble dans l'alcool et l'éther (2), se solidifiant au bout de quelques heures en une masse brune très cassante, analogue à la seconde variété.

Berthelot (3) signale dans le liquide la présence d'un carbure dont les réactions paraissent être celles du styrolène.

Enfin, H. P. Kaufmann (4) obtient un liquide $(C^2H^2)^x$ se polymérisant en plusieurs jours à l'abri de l'air, absorbant l'oxygène de l'air, se décomposant à 100° en charbonnant, et ne distillant pas dans le vide sans décomposition. Fraîchement préparé, il a un poids moléculaire de 228; il additionne le brome en donnant $(C^2H^2Br)^x$ de poids moléculaire 2992. Avec le nitrate d'argent, il donne un sel d'argent contenant NO^3 . Oxydé par le permanganate de potassium, il conduit à l'acide benzoïque et aux acides iso et téréphtaliques.

2) Une deuxième variété consistant en un solide brun, insoluble dans tous les solvants, auquel Berthelot a attribué la composition approximative $(C^2H^2)^n$, le résidu gazeux privé de l'excès d'acétylène ne s'élevant qu'à 2 % du volume d'acétylène primitif. Ce polymère solide, chauffé dans une atmo-

(1) De Wilde: Ber. d. D. Ch. Ges. 7, 357 (1874).

P. et A. Thénard : Comptes rendus 78, 219 (1874).

(2) Losanitsch: Ber. d. D. Ch. Ges. 40, 4659 (1907). — Monatshefte für Chemie 29, 754 (1908).

Jovitschitsch: Monatshefte für Chemie, 29, 5-15 (1908).

(3) Berthelot : Annales de Chimie et de Physique, 5^e série, No. 10, p. 66 (1877). — Annales de Chimie et de Physique, 6^e série, No. 24, p. 136 (1891). — Comptes rendus 126, p. 567 (1898).

(4) H.-P. Kaufmann : loc. cit.

sphère d'azote, se décompose avec dégagement de chaleur, en fournissant en particulier un peu de styrolène (sans benzène); abandonné au contact de l'air, il absorbe des doses considérables d'oxygène (jusqu'à 26 % de son poids dans une expérience); de même, la substance oxydée se décompose brusquement par distillation sèche en dégageant beaucoup d'eau mélangée d'acide acétique. Lors de sa combinaison avec l'oxygène, il impressionne la plaque photographique (1).

Enfin Kaufmann signale que, par le permanganate, le polymère solide donne les mêmes produits que le liquide.

En se plaçant au point de vue de la composition et du mécanisme de la formation de ces polymères, d'une part, Berthelot résume ainsi ses observations: « La condensation produite par l'effluve sur l'acétylène est différente de celle accomplie sous l'influence de la chaleur. Cette dernière donne surtout de la benzine, mais avec une perte d'énergie considérable, ce qui explique la grande stabilité du produit. Au contraire, les produits obtenus par l'effluve retiennent une dose d'énergie beaucoup plus forte comme le montre le caractère explosif de leur décomposition. Dès lors, ils sont beaucoup moins stables et plus voisins de la molécule de l'acétylène que de celle du benzène, ainsi que le prouve la présence d'acide acétique dans les produits résultant de la pyrogénéation de l'acétylène condensé abandonné au contact de l'air. »

D'autre part, d'après Kaufmann, le caractère endothermique de ces produits semble indiquer une nature aliphatique, tandis que les produits d'oxydation indiquent une constitution cyclique.

Pour concilier ces deux observations, il admet l'existence de composés cycliques à une ou plusieurs chaînes latérales.

(1) Losanitsch : loc. cit.

PARTIE EXPERIMENTALE

Nous avons repris l'étude de l'effluve sur l'acétylène en faisant circuler ce dernier en circuit fermé de façon à condenser les produits légers au-dehors de l'effluveur et, pour cela, nous avons utilisé le circuit précédemment décrit.

Les premières expériences ont été effectuées en alimentant l'effluveur avec du courant alternatif basse-fréquence (50 périodes par seconde). Dans ces essais, nous avons surtout examiné la condensation de l'acétylène, l'étude des produits résultants étant difficile par suite de leur faible quantité.

Alimentant alors l'effluveur avec du courant alternatif haute-fréquence, nous avons pu étudier les différents corps obtenus.

Nous considérerons donc dans la partie expérimentale les chapitres suivants:

I. — Condensation de l'acétylène:

a) par l'effluve à basse fréquence

b) par l'effluve à haute fréquence

II. — Etude des produits obtenus.

III. — Mécanisme de l'action de l'effluve sur l'acétylène.

I. CONDENSATION DE L'ACETYLENE.

Comme source d'acétylène, nous avons utilisé de l'acétylène dissous dans l'acétone sous pression. Analysé au moyen du réactif de Lebeau, il ne laisse qu'une fraction de 1/1000 non absorbable par ce réactif. Nous l'avons cependant fait passer dans une solution légèrement acide de sulfate de cuivre, afin d'arrêter l'hydrogène phosphoré possible, puis dans de l'acide sulfurique pour le débarrasser de l'acétone qui pouvait être entraînée.

a) Action de l'effluve à basse fréquence:

Dans cette expérience, les deux électrodes de l'effluveur sont reliées au secondaire d'un transformateur pouvant fournir 50.000 volts et 2 kilowatts, le rapport de transformation étant de 500.

Le réglage du voltage au primaire s'effectue au moyen d'un autotransformateur à plots, branché sur le secteur (120

volts, 50 périodes) par l'intermédiaire d'un rhéostat. Un ampèremètre et un voltmètre sont placés sur le primaire du transformateur haute-tension.

Pendant le passage du courant, les parois de l'effluveur se recouvrent petit à petit d'une couche d'abord jaune, puis brun rougeâtre. Cette couche est solide si l'entraînement des carbures au dehors a lieu. Au contraire, si on arrête le courant gazeux, des gouttelettes coulent le long des parois et viennent se rassembler au fond.

Influence de la différence de potentiel:

Le rendement en carbures légers entraînables diminue rapidement lorsque la différence de potentiel utilisée s'éloigne de la différence de potentiel minimum.

Ainsi, avec 36 V au primaire, soit 18.000 volts à vide au secondaire, le rendement par rapport à l'acétylène condensé est de 1 %; avec 24 V, soit 12.000 V au secondaire, le rendement atteint 7 à 10 %.

Ceci est dû à la grande sensibilité des carbures obtenus à la chaleur dégagée par le passage de l'effluve.

Nous avons été ainsi conduit à utiliser des effluveurs ayant une faible distance d'effluve (1 mm.) qui nécessitent une différence de potentiel plus faible et sont surtout plus faciles à refroidir.

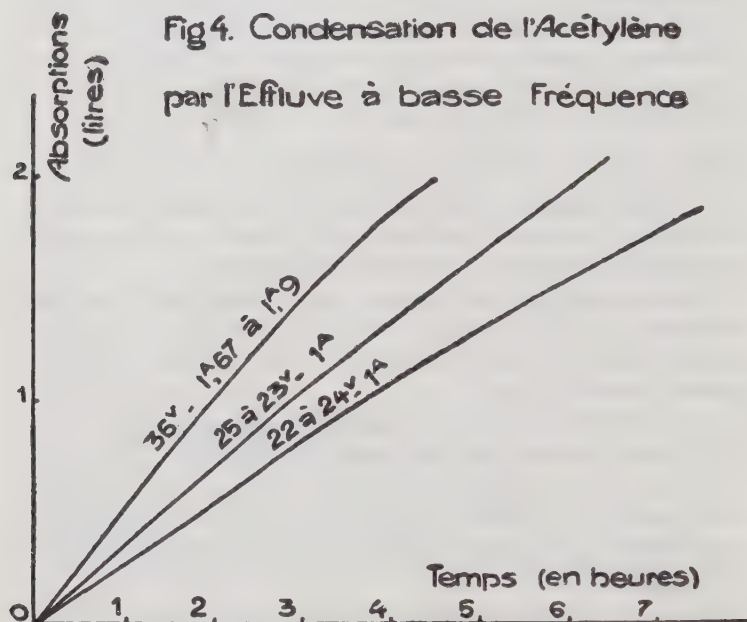
Influence de la température :

a) Des effluves à électrode de clinquant, refroidis par l'air extérieur, s'échauffent rapidement et il se forme une grande quantité de produits solides sur les parois du tube.

b) Des essais, effectués en utilisant des effluveurs peu larges, refroidis extérieurement par de la neige carbonique, et contenant, comme électrode intérieure, de l'acide sulfurique au 1/10, ont montré que, sur l'électrode extérieure, où la densité de courant était deux fois plus faible et le refroidissement bien meilleur, il n'y avait aucun produit solide à la fin de l'opération tandis qu'il y en avait sur le tube intérieur, d'environ 1 cm. de diamètre. Nous avons été ainsi conduit à employer des tubes plus larges permettant un bon refroidissement intérieur.

Vitesses d'absorption: La vitesse d'absorption de l'acétylène baisse légèrement au cours de l'expérience, Elle croît

avec la puissance employée comme le montrent les courbes de la figure 4. Dans toutes les expériences, la vitesse d'absorption varie de 200 à 500 cc. à l'heure pour la surface d'électrodes de l'ordre de 200 cm².

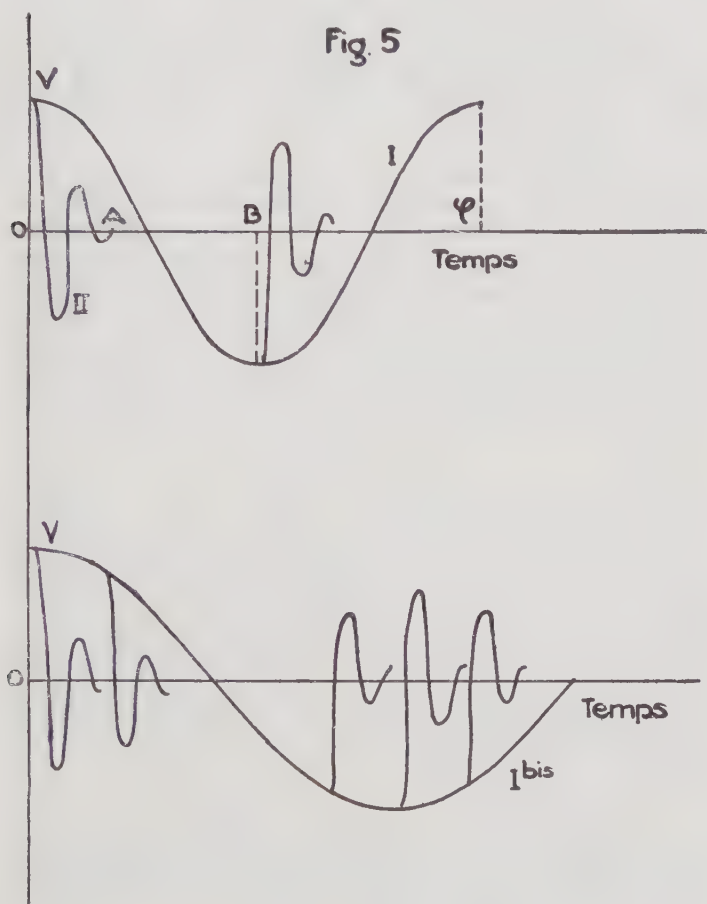


Analyse des gaz : Le gaz contenu dans l'appareil, qui, au début de l'expérience, est de l'acétylène presque pur, contient à la fin (environ 5 heures) une certaine quantité de gaz non absorbable par le chlorure cuivreux ammoniacal.

Pourcentage absorbable au chlorure cuivreux ammoniacal		Acétylène absorbé (cc)	Volume final de gaz étrangers (cc)	Rapport : Volume de gaz étrangers Volume acéty- lène absorbé
Gaz initial	Gaz final			
99,3	78,2	1960	69	3,5 %
99,35	78,4	1737	68	3,9 %
99,95	82	1035	72	7 %

Rendement en produits légers: La quantité de produits légers distillant à la température ordinaire sous le vide de la trompe à eau ne représente que 7 à 20 p. 100 de la quantité d'acétylène absorbé. Une durée d'expérience de 6 heures ne permet pas d'en obtenir plus de 2 dg.

b) *Action de l'effluve à haute fréquence.*



Les vitesses de condensation que nous avons obtenues avec l'effluve à basse fréquence étant très faibles (500 cc.

d'acétylène à l'heure) (1), nous avons essayé de les augmenter sans diminuer le rendement en carbures volatils.

Des recherches de Otto (2) sur la formation de l'ozone par action de l'effluve sur l'oxygène ayant montré que le rendement en ozone augmente avec la fréquence du courant, nous avons utilisé un courant de fréquence plus élevée en nous adressant au montage H. F. décrit plus haut (3).

Avec les mêmes tubes effluveurs qu'en basse fréquence, nous avons pu obtenir ainsi des vitesses d'absorption de 8 lit. à l'heure, mais il n'y a pas avantage à dépasser 5 litres à l'heure, car le trop grand dégagement de chaleur fait diminuer la quantité de carbures légers obtenus.

En s'en tenant à cette limite, nous avons atteint au début de l'opération des rendements en produits légers voisins de 70 %. Au fur et à mesure que les parois de l'effluveur se recouvrent d'une couche solide brune, le rendement diminue et la quantité de carbures recueillis n'augmente plus. Toutefois, ce dispositif nous a permis d'obtenir en 2 heures, pour une absorption de 7 lit. d'acétylène, 3 gr. de carbures légers, tandis qu'avec le dispositif à basse fréquence, il nous fallait 6 heures pour en obtenir 0 gr. 2 à partir de 2 lit. d'acétylène.

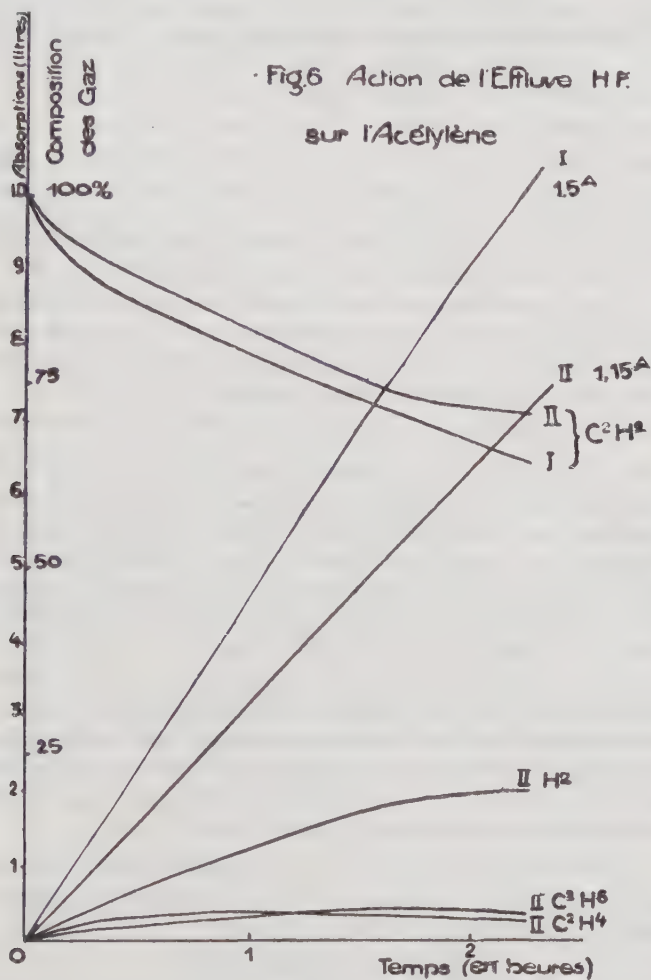
(1) Avec le courant d'une bobine de Ruhmkorff, Kaufmann condense 30 à 50 gr. d'acétylène à l'heure.

(2) Otto : An. de P. et C. 7^e série 13 (1898), p. 77 : Un ozoniseur étant alimenté avec un courant de période φ (fig. 5), la différence de potentiel entre ses électrodes est représentée par une sinusoïde I. La décharge oscillante, dont l'origine coïncide avec le maximum de la sinusoïde, est figurée par la courbe II. Entre la fin A d'une série d'oscillations et l'origine B d'une nouvelle série, s'écoule un certain temps pendant lequel aucun travail effectif n'est produit. On peut améliorer ce travail réel en augmentant le nombre de décharges, c'est-à-dire la fréquence du courant. En effet, tant que les points A et B ne sont pas confondus, l'expérience montre que le rendement en ozone est proportionnel à la fréquence du courant.

(3) Avec cet appareil, le fonctionnement est alors le suivant : La tension d'alimentation étant représentée par la courbe I bis, à chaque demi-période correspond un certain nombre de trains d'onde égal au nombre d'étincelles à l'éclateur. Ce nombre est d'environ vingt; il dépend d'ailleurs des caractéristiques du circuit d'utilisation, de son amortissement. Si le voltage employé est suffisant, l'effluve passe à son tour dans le tube et à chaque train d'onde correspond une ou plusieurs décharges dans l'effluveur.

Composition des gaz en circulation:

Nous avons suivi la marche de la condensation en effectuant des prises de gaz à des moments déterminés, dans deux expériences où les intensités traversant l'effluveur étaient respectivement de 1,5 et de 1,15 A (1) (Fig. 6).



(1) La différence de potentiel aux bornes de l'éclateur diminue au cours de l'expérience.

Les résultats de l'expérience II sont consignés dans le tableau suivant:

Temps (heures et minutes)	Volumés absor- bés (litres)	Inten- sité (am- pères)	Tension à l'écla- teur (volts)	Intensité au primaire (am- pères)	Tension au primaire (volts)	Composition des gaz			
						C ² H ²	C ² H ⁴	C ² H ⁶	H ²
0	0	1,12	4.250	3,5	32				
10	0,47	1,24	4.050	3,7	30				
20	1,05	1,2	4.000	3,8	29	91,1	2,8	2	4
1h.05	3,54					81,2	3,6	2,8	12,3
1h.40	5,41		4.000	3,7	30	73,5	3	4,5	19
2h.15	7,26	1,15	4.000	3,7	30	70,7	2,9	3,3	19,8

L'examen de ces différents résultats montre:

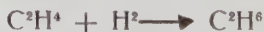
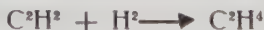
1° Que la vitesse d'absorption de l'acétylène diminue à peine avec le temps: alors que l'acétylène ne représente plus que 63,8 % du volume gazeux, la vitesse d'absorption est encore les 91/100 de la vitesse initiale.

2° Qu'il se forme une certaine quantité de gaz étrangers.

Gaz étrangers. — Le volume de ces gaz est très faible par rapport au volume d'acétylène condensé. En effet, le volume où circule le gaz, mesuré dans les conditions de l'expérience, c'est-à-dire les deux condenseurs étant refroidis, est de 1100 cc. (à 17°). A la fin de la première expérience, on a donc 400 cc. de gaz autres que l'acétylène pour un volume de 10,48+0,4=10,88 litres d'acétylène disparu, soit 3,67 %.

Leur production diminue d'ailleurs au cours de l'expérience. D'autre part, la quantité de gaz formés n'est pas proportionnelle au volume d'acétylène absorbé, les deux courbes de l'acétylène étant presque confondues dans les deux expériences, tandis que les courbes d'absorption sont à peu près dans le rapport des intensités mises en jeu.

Nature des gaz étrangers. — Ces gaz sont formés d'hydrogène, d'éthylène et d'éthane, ces deux derniers résultant de l'addition de l'hydrogène sur l'acétylène



La quantité d'éthylène et d'éthane formée passe par un maximum puis devient nulle quand l'expérience se prolonge.

La formation d'hydrogène n'est pas due à une décomposition de l'acétylène en carbone et hydrogène, l'effluve étant incapable de produire ce dédoublement. Celui-ci ne se produit que lorsqu'une étincelle s'amorce dans l'effluveur. Il reste alors à cet endroit un dépôt charbonneux en forme d'étoile.

Conséquences de la formation de gaz étrangers. — Leur production est une des causes de la diminution du rendement en produits légers.

En effet, nous avons étudié l'influence de la pression sur la condensation de l'acétylène: nous avons effectué le passage de l'effluve à travers de l'acétylène à une pression variant de 32 à 55 mm. de Hg. Nous espérons ainsi que les produits volatils distilleraient rapidement et que le rendement en serait augmenté.

Expérience: On remplit d'acétylène le tube mesureur et après avoir purgé l'ensemble de l'appareil, on y fait le vide avec la trompe à eau et règle le débit de l'acétylène au moyen d'une pince. A cette pression, le passage de l'effluve est plus facile et se manifeste par une fluorescence verte.

On aspire ainsi, en 1 h. 10, 2,1 lit. d'acétylène en faisant passer 0,4 à 0,5 ampère dans l'effluveur.

Dans ces conditions, aucun liquide ne se condense à l'extérieur de l'effluveur et, sur les parois de ce dernier, on recueille une poudre fine, jaune clair, absolument sèche, qui se différencie totalement du solide brun, imprégné d'un liquide visqueux, que l'on obtient à la pression ordinaire. Le rendement en carbures liquides paraît donc diminuer avec la pression.

Or, dans l'opération effectuée à la pression ordinaire, mais en circuit fermé, il se produit une certaine quantité de gaz étrangers. Au bout de deux heures, l'acétylène ne figure plus que pour 70 % dans les gaz en circulation. Sa pression n'est donc que de 0,7 atmosphère.

La pression propre de l'acétylène étant plus faible, il en résulte une diminution du rendement en produits légers (1).

(1) En maintenant constante la pression partielle de l'acétylène dans un essai en circuit ouvert, nous avons vérifié que la quantité de carbures condensés augmentait plus régulièrement avec le temps. L'acétylène, sortant à une vitesse égale à sa vitesse de circulation dans les essais précédents, contenait à ce moment 5,5 p. 100 de gaz étrangers (H^2 , C^2H^2 , C^2H^4), ce qui vérifie que ceux-ci se forment plus rapidement quand la pression partielle de l'acétylène est grande.

Mais la diminution de la pression partielle de l'acétylène n'est pas la cause principale de l'arrêt de la production de carbures légers, car, dans l'expérience en circuit ouvert, si cette formation se prolonge plus longtemps qu'en circuit fermé, elle s'arrête cependant. La cause primordiale de cet arrêt réside dans le fait que les parois de l'effluveur se recouvrent d'une couche appréciable de solide brun, qui empêche sans doute un refroidissement suffisant des gaz en réaction.

II. ETUDE DES PRODUITS OBTENUS.

A la fin de l'opération, on trouve dans les condenseurs un liquide dont la couleur varie du jaune clair à l'orange.

On tourne le robinet à trois voies assurant la communication avec l'appareil à distillation et on recueille dans le ballon refroidi par de la neige carbonique tout ce qui distille à la température ordinaire sous le vide de la trompe à eau. Cette fraction distillable est constituée par un liquide incolore ou légèrement jaunâtre, d'odeur forte, tandis qu'il reste dans les condenseurs une faible quantité d'un liquide orangé.

Nous examinerons d'abord rapidement ce qui concerne le liquide non distillé et nous étudierons plus longuement les carbures distillés de poids moléculaire plus faible.

I. — *Liquide non distillé.*

Chauffés sous une pression de 20 mm. de mercure, ces carbures ne distillent pas: ils se résinifient en une masse brune analogue à celle que l'on obtient, ainsi que nous le verrons plus loin, en chauffant les carbures plus légers.

Ils contiennent des carbures acétyléniques vrais, car ils précipitent par le nitrate d'argent alcoolique en une poudre jaune sur laquelle nous avons effectué des dosages d'argent

	I	II
Dérivé argentique :	118,7 mg	82 mg
AgCl :	90,6	62
Ag% :	57,44	56

II. — *Liquide distillé.*

Il est constitué par les composés les plus simples que nous ayons pu obtenir par action de l'effluve sur l'acétylène. Abandonné en tube scellé à la température ordinaire et à l'abri de la lumière, il jaunit puis brunit. Au bout de vingt-cinq

jours, c'est encore un liquide brun foncé, mais au bout de quarante, il est complètement solide.

Il ne distille pas sans décomposition à la pression atmosphérique. En s'arrangeant de façon que le liquide condensé retombe dans le ballon, le thermomètre monte jusqu'à 82°, le liquide brunit, puis se transforme complètement en une masse solide brune, tandis que le thermomètre redescend. Si l'on continue à chauffer, la masse solide déflagre. Le caractère endothermique de l'acétylène paraît être conservé dans ces composés. Sous pression réduite, le liquide distille sans décomposition, le thermomètre placé dans le liquide indique — 10° sous 23 mm.

Ce n'est d'ailleurs pas une espèce unique, car en le refroidissant à — 60°, une partie cristallise en beaux cristaux incolores, tandis qu'une autre partie reste liquide.

La densité et l'indice de réfraction du liquide fraîchement préparé sont les suivants:

$$\begin{array}{rcl} \frac{19.5}{4} & = & 0.752 \\ n_D^{18^\circ} & = & 1.4449 \\ n_D^{23'} & = & 1.4438 \end{array}$$

Il est soluble dans les solvants organiques usuels: éther, alcool, benzène, chloroforme, hexane, acétone.

Une solution dans l'hexane, abandonnée en tube scellé, laisse déposer sur les parois du tube une poudre d'abord jaune, puis orangé et la solution, initialement jaunâtre, se décolore.

Une solution dans l'éther, placée dans un tube à essais fermé par un bouchon de liège, se recouvre à la longue d'une pellicule solide brune due à l'oxydation par l'air.

Le poids moléculaire du liquide fraîchement préparé, déterminé par cryoscopie dans le benzène, est voisin de 80.

Produit 44	mg. Benzène	13,428 g.	$\Delta\theta = 0.217$	$M = 75.5$
72,4		13,246	0,34	80,6
129,6		14,19	0,612	74,7

La combustion de ce liquide à été effectuée en emplissant de petites ampoules disposées, la pointe en bas, dans le tube condenseur refroidi à — 60° lors de la distillation. Dans ces

conditions, il est difficile d'éviter qu'un peu d'humidité ne se trouve dans le carbure et on a un déficit qui peut aller jusqu'à 2 %. En l'attribuant à l'oxygène de l'humidité, on trouve:

Carbure : 46 mg H₂O: 33,6 CO₂: 152,1.

C% 91,88 H%: 8,11.

D'après le poids moléculaire obtenu, la formule qui se rapproche le plus de cette composition est C⁶H⁶

Calculé C % 92,26.

pour C⁶H⁶ H % 7,74.

Le liquide serait donc composé de *trimères de l'acétylène* (C²H²)³. L'analyse des gaz, en montrant que les gaz étrangers représentent 4 % de l'acétylène condensé, confirme cette manière de voir. Le mélange de carbures contient des carbures non saturés; il décolore l'eau de brome, précipite en blanc verdâtre par le sulfate mercurique, peut être hydrogéné catalytiquement par le noir de platine.

Dérivés métalliques.

Par action du réactif de Béhal (1) (alcool à 95° saturé de NO³Ag) et du réactif cuivreux (2) sur le mélange de carbures, il se forme des précipités.

1° Dérivé argentique. — Celui-ci est un précipité jaune pâle; après lavage à l'alcool et à l'éther et dessiccation sous la cloche à vide, il est excessivement sensible au choc et détonne si on le touche avec le doigt. Par action de l'acide nitrique étendu, on dissout l'argent qu'il contient, ce qui en permet le dosage:

Trouvé : Ag% : 68,16 Calculé pour : 68,35

68,87 C⁶H⁴ Ag² 2NO³Ag

Cette analyse montre l'existence de composés *diacétyléniques vrais* et l'absence de composés *monoacétyléniques vrais*.

Les deux groupements —C≡CH représentent à eux deux dans la formule brute C⁶H⁶ la fraction bivalente = C⁴H². Le

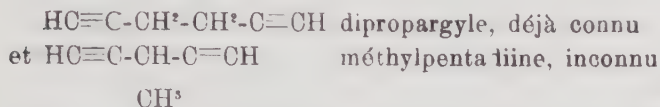
(1) Behal : An. de Ch. (6) 15 p. 423 (1888).

(2) Illosvay von Nagy Illosva : B. 32, 2698 (1899). A un gramme de sulfate de cuivre dissous dans un peu d'eau, on ajoute 4 cc. d'ammoniaque à 20 p. 100 et 3 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine; on bat et on complète à 50 cc.

reste est un groupement bivalent C^2H^4 . Il n'existe que deux de ces groupements :



D'où deux formules possibles et au maximum deux composés diacétyléniques vrais:



D'autre part, la quantité de dérivé argentique ne correspond pas au poids de carbure mis en oeuvre. Ainsi, dans une expérience, 129,6 mg de carbure ont donné 346 mg de précipité, ce qui correspond à 32,9 % de carbures diacétyléniques.

2° Dérivé cuivreux. — Lors de sa précipitation, il est rouge légèrement orangé. Avec le temps, il noircit un peu par suite d'une oxydation superficielle, la masse du précipité restant rouge. Après lavage à l'eau ammoniacale, puis à l'eau, à l'alcool et à l'éther, et séchage sur le chlorure de calcium, il est sensible au choc mais moins que le dérivé argentique.

En traitant le précipité, préalablement séché, par l'acide chlorhydrique à 15 % au bain-marie, le cuivre passe en solution, et on le dose au moyen du sulfocyanure d'ammonium.

Dosage de cuivre: I. Dérivé cuivreux séché dans le vide.

	I	II	
Carbure	221,95 mg		
Poids de dérivé cuivreux	256,6 mg	71,7	
Poids de $CNSCu$	305,2	86,2	Calculé p. $C^6H^4Cu^2$
Cu %	62,15	62,83	62,56
Carbure C^6H^6 corresp.	98,6 mg		
% de carbures diacétyléniques	44,4 %		

La première analyse a été effectuée sur le dérivé précipité par un excès de réactif, tandis que la seconde concerne un dérivé précipité avec une quantité insuffisante de réactif. L'identité de ces analyses montre qu'il n'y a aucune différence dans la nature des deux précipités.

II. Dérivé cuivreux desséché à la pression atmosphérique:

Dérivé cuivreux	: 365 mg		
Sulfocyanure cuivreux:	364	Calculé pour $C_6H_4Cu_2, 2H_2O$	
Cu%	: 52,11	53,55	

Le dérivé cuivreux à $2H_2O$ correspond à la forme analogue signalé par Henry (1) pour le dipropargyle, mais le dérivé cuivreux du dipropargyle étant jaune serin, nous avons cherché si la coloration de notre précipité n'était pas due à des traces d'acétylène. Pour cela, nous avons d'abord effectué la précipitation du dérivé cuivreux sur les dernières portions distillées dans le vide: le précipité est encore rouge légèrement orangé. Puis nous avons distillé une solution de carbures dans l'éther et précipité les différentes portions obtenues. Nous avons alors observé un changement de teinte du précipité, non seulement dans la dernière portion, mais aussi dans les autres, et nous avons obtenu un précipité orangé.

D'autre part, partant de dipropargyle préparé par la méthode de G. Griner (2), nous avons effectué des mélanges de dipropargyle et d'acétylène, et les précipités cuivreux obtenus à partir de ces mélanges avaient la couleur suivante:

Dipropargyle (en poids)	: 100	100	100
Acétylène (en poids)	: 24	17,8	3,5
Couleur	: Rouge	Orangé	Jaune

Nous voyons donc que la quantité d'acétylène nécessaire pour changer la couleur du dérivé cuivreux est telle que le dosage de cuivre en serait troublé, l'acétylure de cuivre, C_2Cu_2 , contenant 84,1 % de cuivre, au lieu de 53,55 % pour $C_2H_4Cu_2, 2H_2O$. D'autre part, le dipropargyle seul se polymérise moins vite que les carbures obtenus.

Nous pouvons donc avoir dans le mélange les deux isomères diacétyléniques. La formule du second est d'ailleurs conforme à la couleur du dérivé cuivreux. En effet, parmi les dérivés cuivreux des carbures diacétyléniques connus, celui du terme en C^4 (diacétylène $HC\equiv C-C\equiv CH$) est rouge violacé, celui du terme en C^6 (dipropargyle), jaune serin; le carbure envisagé dont la chaîne principale est en C^5 , substituée par un CH^3 , aurait une teinte intermédiaire rouge orangé.

(1) Henry: Ber. d. D. Ch. Ges. 6, 958 (1873).

(2) G. Griner: An. de Ch. (6) 26,347.

D'autre part, les changements de couleur du dérivé cuivreux, observés en traitant le carbure par un solvant comme l'éther, rappellent ceux qui ont été signalés par Faworsky (1), dans le cas d'un carbure également substitué, le tertioibutyl-acétylène $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$.

En refroidissant le mélange de carbures à -60° et en prélevant, au moyen d'une ampoule, la fraction encore liquide à cette température, nous avons pu effectuer la précipitation des dérivés cuivreux de ces deux fractions:

Fraction liquide à -60° : 433,2 mg

Poids de dérivé $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cu}_2$: 526 mg

Quantité de carbure acétylénique vrai : 202 mg soit 46,65 %

Fraction solide à -60° : 360,4 mg

Poids de dérivé $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cu}_2$: 304 mg

Carbure correspondant: 116,8 soit 32,4 %.

Il y a donc, outre les carbures diacétyléniques vrais des carbures non acétylénique vrais, en quantité prépondérante; et la fraction solide à -60° contient moins de carbures diacétyléniques vrais que la fraction liquide.

La présence de dérivés acétyléniques vrais est aussi vérifiée par l'action du mélange sur le bromure de magnésium-éthyle qui donne lieu à un dégagement gazeux d'éthane.



Hydrogénation Catalytique

Nous avons effectué l'hydrogénation catalytique de ces carbures en milieu liquide, en utilisant comme solvant l'alcool ou l'éther anhydre et comme catalyseur, soit le nickel obtenu par réduction à 320° de l'oxyde ou du carbonate de nickel par l'hydrogène, soit un mélange contenant outre le nickel des corps augmentant l'activité du catalyseur.

Avec ces catalyseurs, l'hydrogénation, effectuée à la température ambiante, est lente (2,5 cc. d'hydrogène par minute pour 2 gr. de carbures, en présence de 2 gr. de nickel), ce qui permet aux carbures de se polymériser pendant ce temps: la solution obtenue après hydrogénation est jaune et, si l'on

(1) Faworsky et Moref : Journal Soc. Ph. Ch. Russe T. 50 p. 571-581 (1924). — Bul. Soc. Fr. 36 II (1924) p. 1678.

chasse l'éther et les produits légers au bain-marie, il reste un liquide jaune foncé.

La quantité d'hydrogène que l'on peut ainsi fixer est faible, elle augmente avec la rapidité de l'hydrogénation; mais elle ne dépasse pas 600 cc. par gramme de carbures. On peut cependant observer que, quelque temps après le début de l'hydrogénation, la vitesse d'absorption augmente, pour diminuer ensuite vers la fin.

Nous avons alors essayé le platine, comme catalyseur, en opérant en milieu éther anhydre. Le noir de platine a été préparé suivant la méthode de Loew (1).

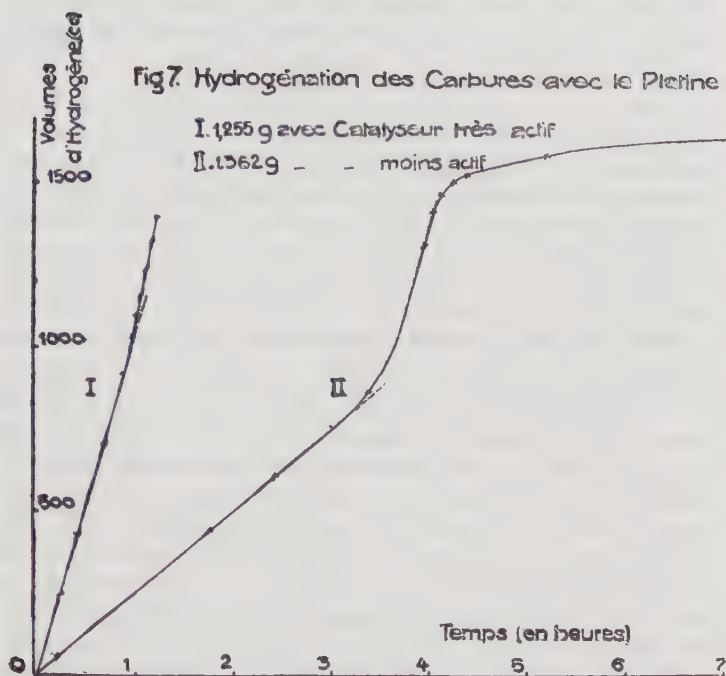
Avec 3 gr. de noir de platine en suspension dans une solution de 1 à 2 gr. de carbures, dans 20 cc. d'éther anhydre, la vitesse d'absorption peut atteindre 17 cc. à la minute au début. Le rapport $\frac{H^2 \text{ fixé}}{\text{Carbure}}$ augmente: la quantité d'hydrogène absorbé se rapproche de la quantité théorique nécessaire à la transformation des carbures C^6H^6 en carbures C^6H^{14} . Ainsi, sous 760 mm. de mercure et à 17°, 1 gr. 392 de carbures ont fixé 1643 cc. au lieu de 1700, soit 96,6 %. Dans les mêmes conditions, 1 gr. 443 ont fixé 1747 au lieu de 1761 cc., soit 99,2 %.

La solution obtenue après hydrogénation totale est incolore.

L'allure de la courbe d'absorption (fig. 7), est caractéristique. Il y a, comme avec le nickel en suspension dans l'éther, augmentation de la vitesse d'hydrogénation au cours de l'opération, mais ici cette augmentation est si nette que l'on peut diviser la courbe en deux parties : 1° une partie rectiligne; 2° une courbe d'hydrogénation ordinaire, dont la vitesse initiale est supérieure à celle de la partie rectiligne.

Pour deux hydrogénations successives effectuées avec le même platine, mais assez rapprochées pour que ce dernier ait conservé la même activité, les parties rectilignes sont confondues quelle que soit la quantité de carbures mise en oeuvre, cette quantité étant toujours de l'ordre de 1 gr. Elles ne diffèrent que par leur longueur.

(1) Loew: Ber. d. D. Ch. Ges. 23,289 (1890).



Le pourcentage d'hydrogène fixé au cours de la partie rectiligne est d'autant plus grand que, le catalyseur étant plus actif, l'hydrogénation est plus rapide. Ainsi 1 g 392 de carbures ont fixé à 17°, à une vitesse de 276 cc. à l'heure, 850 cc. d'hydrogène sur les 1700 cc. théoriquement absorbables, soit 50 %, tandis que 1 gr. 256 à 17° ont fixé, à une vitesse de 1 lit. 06 à l'heure, 1032 cc. d'hydrogène sur les 1532 théoriquement absorbables, soit: 67,3 %.

Au cours de cette hydrogénation, nous avons effectué dans la solution la recherche des carbures acétyléniques vrais au moyen du réactif cuivreux, qui est préférable dans ce cas au nitrate d'argent alcoolique, d'une part parce qu'il donne un précipité nettement coloré en rouge, d'autre part parce que l'addition d'éther au nitrate d'argent alcoolique peut provoquer la précipitation de nitrate d'argent qu'il faut redissoudre par addition d'alcool.

Partant de 1,7 gr. de carbures en solution dans la quantité d'éther anhydre suffisante pour 20 cc., on constate, en

effectuant des prises tous les 200 cc. environ, que, tout le long de la partie rectiligne, la réaction est positive, tandis qu'elle devient négative dans la seconde partie.

On voit donc que, dans la première partie, l'activité du catalyseur est en quelque sorte limitée par la présence de carbures acétyléniques vrais, dont les hydrogènes acides sont fortement électropositifs. Durant cette première partie, carbures acétyléniques vrais et autres carbures non saturés s'hydrogènent ensemble, mais la quantité de carbures non acétyléniques vrais hydrogénés pendant ce temps est d'autant plus grande que le catalyseur est plus actif et le pourcentage d'hydrogène fixé avant l'augmentation de vitesse est plus grand, ainsi que nous l'avons trouvé.

L'action des composés acétyléniques vrais sur les catalyseurs est d'ailleurs absolument générale: M. Mignonac et Mlle Schwartz (1), en continuant cette étude, ont trouvé la même particularité dans la courbe d'hydrogénation du phénylacétylène. Hydrogénant le phénylacétylène $C_6H_5C\equiv CH$ avec un mélange à base de nickel, ils ont constaté que la vitesse d'hydrogénation augmente brusquement lorsque la moitié de l'hydrogène théoriquement nécessaire à la saturation de la triple liaison est fixée. Le carbure éthylénique (styrène) ne commence à s'hydrogéner — bien qu'à une vitesse supérieure à la première — que lorsque tout le carbure acétylénique vrai a disparu.

D'autre part, ces mêmes auteurs, en hydrogénant l'amide octine carbonique $CH_3-(CH_2)_5-C\equiv C-CONH_2$ (corps acétylénique bisubstitué) ont pu constater que la courbe d'hydrogénation ne comportait aucune discontinuité, montrant ainsi que la particularité précédente était bien spécifique de la triple liaison en position I.

Lorsque l'hydrogénation est terminée, on sépare le platine par centrifugation. On distille l'éther qui passe entre 30° et 35°; il reste une petite portion d'un liquide bouillant à 127°-132°, d'odeur douce et qui résulte vraisemblablement de l'hydrogénation des carbures qui, au cours de l'opération, se sont polymérisés. On traite alors, en refroidissant, l'éther distillé par l'acide sulfurique; on sent nettement l'odeur de l'hexane; les carbures hydrogénés, qui avaient été entraînés

(1) Thèse Strasbourg 1930.

avec l'éther, surnagent alors au-dessus de la couche sulfurique. On les décante et, après lavage et séchage, ils bouillent à 70°,5.

CONSTITUTION DES CARBURES

Nous avons vu que dans le mélange des trimères de l'acétylène, se trouvaient probablement les deux carbures diacétyléniques vrais possibles, $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{C}\equiv\text{CH}$ et $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ et des carbures non acétyléniques

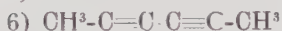
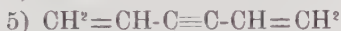
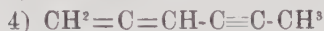
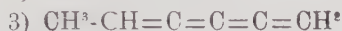


vrais. Nous avons recherché systématiquement les différentes formules développées, ne comportant pas de cycles, correspondant aux carbures diacétyléniques vrais et non acétyléniques vrais de formule brute C^6H^6 :

I. — Carbures diacétyléniques vrais:



II. — Carbures non acétyléniques vrais:



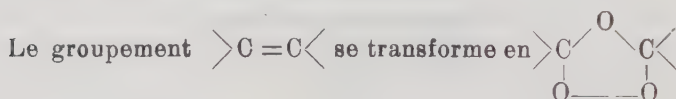
Afin de déterminer la formule des carbures non acétyléniques vrais existant et de vérifier l'exactitude de celle des carbures diacétyléniques vrais et en particulier de constater la présence du dipropargyle, nous avons effectué l'oxydation de ces carbures.

1° au moyen du permanganate de potassium à 5 % à la température ordinaire. Dans ces conditions, les deux carbures diacétyléniques vrais donnent respectivement de l'acide formique et de l'acide succinique pour le dipropargyle, de l'acide formique et de l'acide méthylmalonique pour le méthylpentadiène. L'acide méthylmalonique peu stable se décompose facilement en CO^2 et acide propionique.

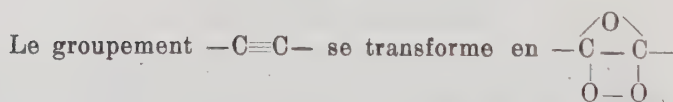
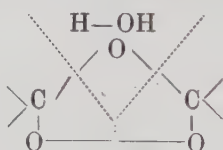
Quant aux carbures du deuxième groupe, ils conduisent aux acides suivants, correspondant respectivement aux formules:

Formules Acides	Formique	Acétique	Carbonique	Oxalique
	1, 2, 3, 4, 5	3, 4, 6	1, 2 3, 4	1, 2, 4 5, 6

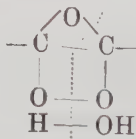
2° N'ayant pas obtenu de résultats suffisamment nets par l'oxydation au permanganate, nous avons transformé ces carbures en ozonides par action de l'oxygène ozonisé sur leur solution chloroformique, ozonides que nous avons décomposés ultérieurement par l'eau.



qui, par action de l'eau, donne naissance à des aldéhydes et à des acides et aussi à de l'eau oxygénée:



qui, hydrolysé, donne directement des acides, sans accompagnement d'eau oxygénée:



Dans ces conditions, les carbures du premier groupe donnent les mêmes acides que par le permanganate, tandis que ceux du troisième conduisent à ;

	Aldéhyde formique	Aldéhyde acétique	Glyoxal	Acide glyoxilique	Acide acétique	Acide oxalique
	et leurs acides					
Formules	1, 2, 3 4, 5	3, 4	1, 2	4, 5	6	6

Oxydation des Carbures

Oxydation par le permanganate.

2 gr. de carbures fraîchement préparés sont dissous dans 120 cc. d'acétone préalablement purifiée par chauffage à reflux sur du permanganate, puis distillée.

La solution ainsi obtenue est placée dans un ballon de 1 litre que l'on refroidit par un courant d'eau; puis on y fait tomber goutte à goutte une solution de permanganate de potassium à 5 %. La réduction de ce dernier est immédiate et il précipite du bioxyde de manganèse.

Après addition de 350 cc. de solution permanganique, on laisse reposer, puis on filtre le résidu de bioxyde de manganèse qu'on lave à l'eau tiède.

On concentre la solution cétonique dans le vide en tiédissant légèrement jusqu'à ce qu'il ne reste plus que des cristaux. Ceux-ci sont traités par 10 cc. d'acide sulfurique étendu, ce qui représente 6 gr. d'acide sulfurique. Il se produit une effervescence indiquant la présence de gaz carbonique. Le magma ainsi obtenu est agité avec 50 cc. d'éther et on répète 5 fois cette opération. La solution étherée est séchée sur sulfate de soude, puis l'éther est chassé au bain-marie. Il reste un liquide brunâtre (1 gr. 3), qui, par distillation, laisse passer entre 98° et 107° un liquide acide, incolore, d'odeur piquante, constitué par de l'acide formique (Eb: 100°).

Le résidu cristallise en partie par refroidissement. Les cristaux, séchés sur une assiette poreuse et lavés avec un peu d'éther, fondent à 100-101°, puis, si l'on continue le chauffage, ils recristallisent pour fondre à nouveau à 185°.

Ces cristaux correspondent à l'acide oxalique hydraté $C_2O_4H_2$, 2 H_2O : PF: 101°,5 qui, par chauffage, perd son eau de cristallisation; l'acide oxalique anhydre obtenu fond à 186-187°.

Le résidu non épuisable à l'éther est traité par l'alcool. La solution, séchée sur sulfate de soude, est abandonnée une

nuit. On distille d'abord l'alcool puis quelques gouttes d'un liquide incolore, neutre, d'odeur caractéristique, étherée, qui, après rectification, bout à 98°. Nous n'avons pas déterminé la constitution de ce corps, mais il rappelle le propionate d'éthyle (point d'ébullition, odeur) dont la formation pourrait s'expliquer par action de l'alcool, en présence d'acide sulfurique, sur l'acide propionique provenant de la décomposition de l'acide méthylmalonique.

Action de l'oxygène ozonisé.

On dissout 0 gr. 9 de carbures fraîchement distillés dans 20 cc. de chloroforme bien sec. On place la solution obtenue dans un tube, analogue à celui qu'utilisent MM. Grignard et Doeuvre, refroidi par de la glace. A la suite, un tube identique, refroidi lui aussi, permet de condenser les produits qui pourraient être entraînés par le courant gazeux. Enfin, deux barboteurs à eau permettent d'arrêter les produits volatils solubles. Des joints à mercure relieut tous ces appareils.

L'oxygène ozonisé est obtenu en alimentant un ozoniseur de Berthelot, à six tubes en série, au moyen du montage électrique à haute fréquence, dispositif qui permet d'obtenir de l'oxygène riche en ozone (7 % et plus) sans aucun danger.

On fait passer l'oxygène à une vitesse de 50 cc. à la minute et utilise un courant d'intensité telle que la richesse en ozone soit 7 %.

Au début du passage de l'oxygène ozonisé, se produit une petite déflagration qui donne naissance à un peu de charbon. Les gaz sortant ne sentent pas du tout l'ozone. On arrête le passage au bout de 3 h. 30, alors que l'odeur de l'ozone se fait sentir, ce qui correspond à 735 cc. d'ozone. S'il y avait 0,9 gr. de carbures diacétyléniques vrais, comme il faut O_3 par triple liaison, soit $2 O_3$ par molécule, il aurait suffi de 515 cc. d'ozone (à 0°).

La solution, bleue à basse température par suite de l'ozone dissous, redevient incolore, à la température ordinaire.

On distille alors le chloroforme dans le vide sans chauffer. Il reste un résidu blanchâtre visqueux qu'on met en présence de glace pendant deux heures. On obtient une solution jaune que l'on sépare du solide jaune restant. Ce dernier est repris par l'eau froide puis, par chauffage ultérieur au bain-marie à reflux, on obtient une solution jaune d'odeur douce, contenant le charbon dû à la déflagration. Après avoir filtré

le charbon, on réunit les deux solutions en une seule, sur laquelle on effectue les réactions suivantes:

1° Recherche de l'eau oxygénée.

On décele la présence d'eau oxygénée au moyen de la réaction du sulfate titanique qui donne une coloration orangée intense.

2° Recherche des aldéhydes.

La présence d'aldéhydes est décelée au moyen du réactif de Schiff qui vire très rapidement au rouge.

Ces deux réactions positives montrent, que, dans les carbures étudiés, il y en a au moins un dans la formule duquel figure une double liaison, car, par action de l'eau sur les ozonides des carbures acétyléniques, on obtient directement des acides et il ne se produit pas d'eau oxygénée.

3° Recherche de l'aldéhyde formique (1).

Nous avons décelé l'aldéhyde formique en ajoutant à 1 cc. de la solution 1 cc. d'une solution à 0,5 % de résorcine et en versant, dans le tube à essais incliné, 1 cc. d'acide sulfurique concentré, de façon à former deux couches; il se forme à la surface de séparation un anneau rose indiquant la présence d'aldéhyde formique.

4° Recherche de l'aldéhyde acétique (2).

L'aldéhyde acétique peut être commodément recherché en ajoutant à la solution à examiner un peu d'une amine secondaire (diméthylamine); en versant dans le mélange ainsi obtenu quelques gouttes de nitroprussiate à 1 %, on obtient une coloration bleue.

La réaction a été négative avec la solution provenant de l'ozonisation.

5° Recherche des acides.

La solution est légèrement acide. On la neutralise exactement avec 2 cc,5 de soude à 40 % et on évapore la solution dans le vide. Le résidu sec est traité par l'acide chlorhydrique; il possède alors très nettement l'odeur de l'acide formique.

(1) Mullikan et Scuder: Am. Journ. 21, 267 (1898) et 24, 444 (1900).

(2) Rimini: C. 1898 II 277.

Lewin: Ber. d. D. Ch. Ges. 32, 3389 (1900).

Après entraînement de ce dernier à la vapeur d'eau, on amène le résidu à sec et on le traite par l'alcool absolu qui dissout les acides organiques en laissant le chlorure de sodium.

Après départ de l'alcool, on effectue sur le résidu sec la recherche de l'acide succinique par la méthode de Neuberg (1). On libère l'acide succinique par l'acide chlorhydrique et le transforme ensuite en succinate d'ammonium par addition d'ammoniaque. En chauffant le produit sec avec de la poudre de zinc, il se forme du pyrrol dont les vapeurs colorent en rouge un copeau de sapin imbibé d'acide chlorhydrique.

Cette réaction, étant positive, indique la présence de dipropargyle.

Résultats de l'oxydation.

En résumé, ces deux méthodes d'oxydation nous ont permis :

1) en caractérisant la présence de l'acide succinique, de montrer que le dipropargyle se forme aussi, mais en petites quantités, dans l'action de l'effluve sur C_2H_2 , à côté du méthylpentadiène à qui doit être attribuée la présence probable du propionate d'éthyle dans l'oxydation au permanganate,

2) par la présence d'aldéhydes et d'eau oxygénée, de montrer l'existence de doubles liaisons dans les carbures non acétyléniques vrais,

3) par l'absence d'aldéhyde et d'acide acétiques, d'éliminer dans les carbures possibles ceux qui portent les numéros 3) 4) et 6).

Les autres produits obtenus, aldéhyde formique, acides formique et oxalique, ne permettent pas de faire un choix entre les formules 1) 2) et 5). Cependant la coloration de l'anneau caractéristique de l'aldéhyde formique nous fait préférer la formule 5) aux formules 1) et 2) car celles-ci conduisent en outre au glyoxal qui, dans les mêmes conditions que l'aldéhyde formique, fournit un anneau rouge sang. Nous verrons plus loin comment l'étude du mécanisme de la réaction permet d'attribuer de préférence la formule 5) au carbure non acétylénique vrai.

(1) Neuberg: Zeitschrift für Physiol. Chemie 31, 574.

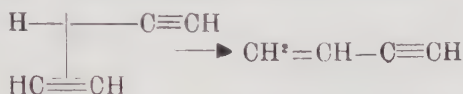
III. MECANISME DE L'ACTION DE L'EFFLUVÉ SUR L'ACÉTYLENE

La formation de carbures à chaîne ouverte ne peut être attribuée qu'à une rupture de la liaison C—H.

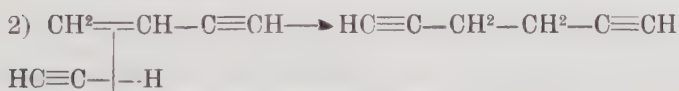
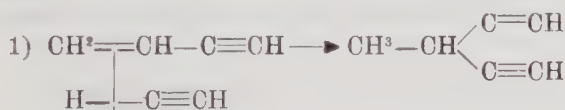
Nous supposons que, sous l'influence de l'effluve, se produisent un certain nombre de molécules « activées » où la distance d'un ou de deux atomes d'hydrogène au reste de la molécule est augmentée



Considérons par exemple la molécule $\text{H} \text{---} \text{C} \equiv \text{CH}$. Elle est comparable à une molécule d'hydracide et peut se fixer sur une molécule d'acétylène non activée:



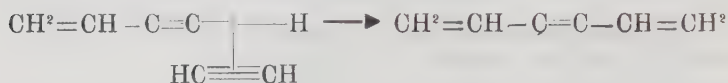
Nous n'avons pu isoler ce dimère; les carbures à double liaison conjuguée étant déjà peu stables, le remplacement d'une double liaison par une triple liaison diminue encore la stabilité et le dimère doit fixer rapidement une deuxième molécule d'acétylène activée. Pour aboutir à la formation de carbures diacétyléniques vrais, il faut supposer que la molécule $\text{H} \text{---} \text{C} \equiv \text{CH}$ se fixe sur la double et non sur la triple liaison du dimère, et elle peut le faire de deux façons différentes:



Nous avons vu que le carbure dû au mécanisme 1) se formait en quantités prépondérantes: l'hydrogène $\text{H} \text{---}$ de la troisième molécule d'acétylène, étant fortement électropositif, doit en effet se fixer, d'après la loi de répartition, en majeure partie dans la position la plus éloignée de $\equiv \text{CH}$, dont l'hydrogène est également fortement électropositif.

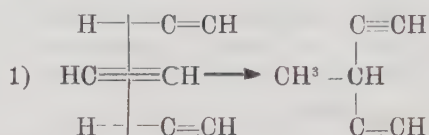
Enfin, pour expliquer la formation de carbures non acétyléniques vrais, il faut supposer que, dans le dimère,

l'hydrogène acétylénique peut aussi être activé et que la nouvelle molécule se fixe sur celle de l'acétylène

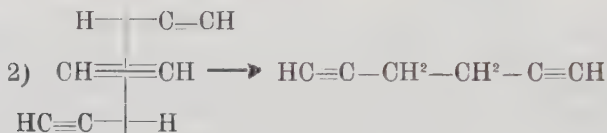


D'une autre manière, on pourrait aussi envisager la réunion simultanée des trois molécules de la façon suivante:

1) deux molécules activées $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{H}$ se fixent sur une molécule non activée, les deux atomes d'hydrogène sur le même atome de carbone



ou sur deux atomes différents.



Comme dans le cas de la fixation de deux molécules d'hydracide sur un carbure acétylénique, les deux atomes d'hydrogène se fixent en majeure partie sur le même atome de carbure (Schéma 1).

2) une molécule biactivée se fixe sur deux molécules non actives



La formation de ces carbures légers implique donc l'existence, à côté de molécules activées, de molécules normales. Au cours du passage de l'effluve dans l'acétylène sous pression réduite, l'augmentation de la conductibilité du gaz, d'une part, et la raréfaction des molécules initiales, d'autre part, contribuent à abaisser suffisamment le nombre des molécules normales pour que l'on ne puisse observer ces carbures légers.

Enfin, l'examen des équations précédentes montre que la formation des carbures acétyléniques vrais met en oeuvre

une molécule normale et deux molécules activées; celle des carbures non acétyléniques vrais, deux molécules normales et une activée.

Or, nous avons trouvé précédemment qu'en circuit fermé, la vitesse de condensation de l'acétylène ne variait pas, bien que la richesse en acétylène du gaz diminuât. Ce fait montre qu'il y a un excès d'acétylène et par conséquent un excès de molécules normales. Dans ces conditions, la réaction prépondérante doit être celle qui met en jeu le plus de molécules normales, et, en effet, nous avons trouvé que les carbures acétyléniques vrais ne représentaient que 40 % environ des carbures légers.

Considérons maintenant cette synthèse du point de vue énergétique ; les carbures légers conservent le caractère endothermique de l'acétylène, car ils se polymérisent lentement en tube scellé et déflagrent lorsqu'on les chauffe.

Le dipropargyle, dont l'isomérisation avec le benzène a été étudiée par Berthelot (1), a en effet une chaleur de formation de $-82,8$ c. :



L'acétylène ayant une chaleur de formation de $-61,1$, il résulte que la formation du dipropargyle à partir de l'acétylène dégage : $-82,8 + 61,1 \times 3 = 100,5$ et est fortement exothermique.

Or, nous avons vu que nous fournissions de l'énergie pour transformer les molécules d'acétylène en molécules actives. Il en résulte qu'à partir de celles-ci, la formation du dipropargyle doit dégager plus de 100,5 calories.

Comme les corps analogues au dipropargyle sont très sensibles à la chaleur, cette production de calories, localisée au lieu de la formation des carbures, doit être une des causes primordiales de la difficulté de leur préparation.

(1) Berthelot : An. de Ch. et de Ph. 5^e série, 23 p. 188.

CHAPITRE III

Action de l'effluve sur un mélange d'hydrogène et d'acétylène

Nous avons réalisé cette expérience, d'une part, pour vérifier que, lorsque la pression partielle de l'acétylène est suffisamment faible, il ne se forme plus de carbures légers, et, d'autre part, pour étudier de quelle façon l'hydrogène se comporte dans l'effluve et participe à la réaction de condensation de l'acétylène.

Berthelot (1) a déjà signalé que l'acétylène, mélangé à 2 volumes d'hydrogène, se condense à peu près comme s'il était seul, mais que cependant un cinquième de l'hydrogène disparaît au cours de l'expérience.

Nous avons opéré dans le même appareil que lors de l'étude sur l'acétylène, en alimentant l'effluveur avec un mélange contenant :

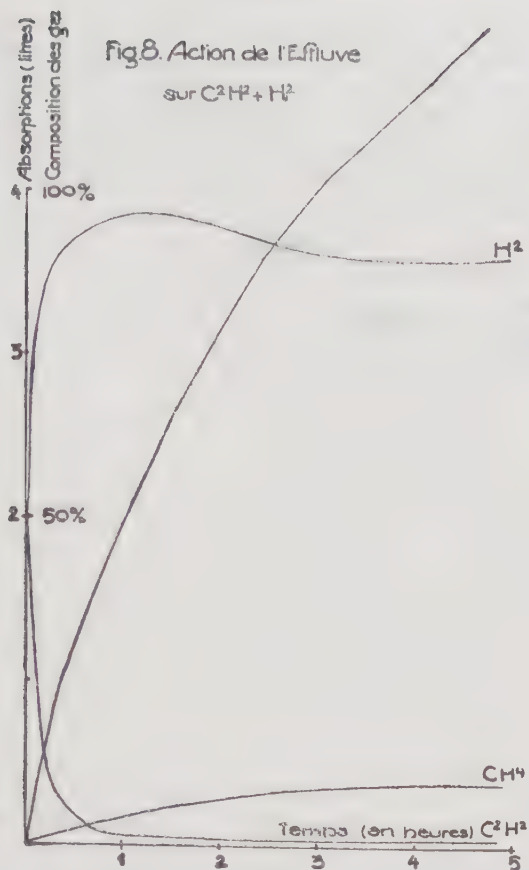
$$\text{C}^2\text{H}^2 : 49,4 \%, \text{H}^2 : 50,5 \%.$$

Dans ces conditions, comme le volume de la partie réservée à la circulation est de 1.100 cc., si l'hydrogène ne participe pas à la réaction, l'absorption doit s'arrêter aussitôt que le volume ne contient plus que de l'hydrogène, c'est-à-dire lorsqu'elle atteint au maximum 1075 cc.

L'expérience montre au contraire qu'elle ne s'arrête pas à ce moment; cependant, la courbe d'absorption n'est pas rectiligne comme dans le cas de l'acétylène; elle s'incurve légèrement ainsi que l'indique la figure 8, correspondant à une expérience effectuée avec une intensité de $1,3^{\text{A}}$, le voltage à l'éclateur étant de 5.100 v, l'intensité et la tension primaires respectivement 87^{A} et 48^{V} .

L'analyse des gaz montre que la quantité d'acétylène diminue rapidement, mais cependant pas aussi vite que s'il

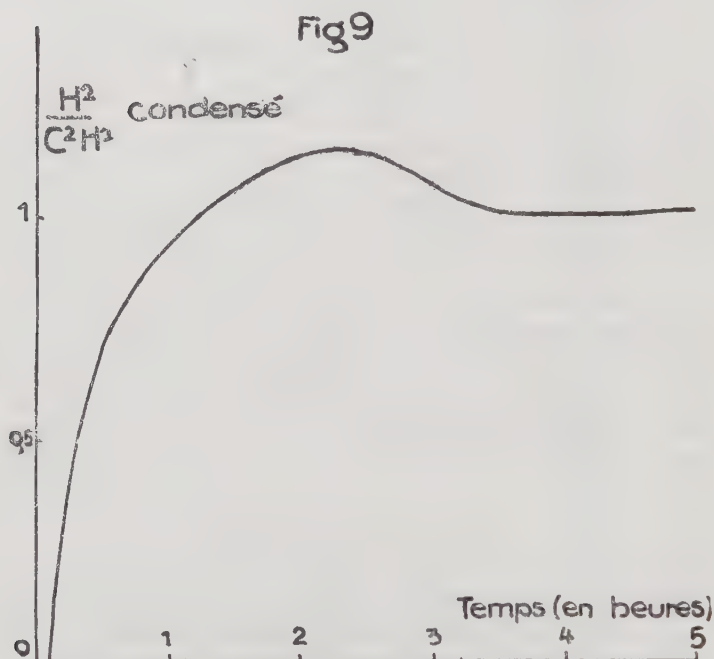
(1) Berthelot : An. de Ch. et de Ph. (5) 10.



participait seul à la réaction; en effet, lorsque le volume de 1075 cc. est absorbé, il reste encore 5 % d'acétylène: l'absorption est donc due en partie à la disparition d'une certaine quantité d'hydrogène.

D'ailleurs, il se forme du méthane aux dépens des gaz initiaux, de telle sorte que la proportion d'hydrogène, après avoir atteint 95 %, diminue légèrement. Au bout de 4 à 5 h., les proportions d'hydrogène et de méthane sont à peu près stationnaires. Il est probable qu'en continuant l'expérience plus longtemps, la proportion de méthane diminuerait à nouveau par suite de sa condensation, ce qui provoquerait une nouvelle augmentation de la quantité d'hydrogène.

De ces différentes courbes, on peut déduire le rapport de l'hydrogène à l'acétylène condensés à chaque instant. Si l'on ne tient pas compte de l'hydrogène et de l'acétylène condensés en méthane, on trouve qu'au début (fig. 9), ce rapport est négatif, car ainsi que nous l'avons vu pour l'acétylène, la condensation de ce dernier produit un peu d'hydrogène.



L'hydrogène ne participe à la réaction de façon notable que lorsque la richesse des gaz en acétylène a fortement diminué, sans doute parce qu'il est beaucoup moins sensible à l'action de l'effluve que l'acétylène.

Ainsi, pour une richesse de 30 % en acétylène, on peut dire que l'hydrogène ne réagit pas, tandis que pour 5 %, le rapport est de 70 % et il atteint après un maximum de 1,16 la valeur 1,02 correspondant à la composition du gaz initial.

Cette condensation de l'acétylène et de l'hydrogène s'effectue sans production de carbures liquides volatils; on ne recueille aucun liquide dans les condenseurs et les parois de l'effluveur sont recouvertes d'une poudre jaune clair, absolu-

ment sèche, d'un aspect analogue à celle que l'on obtient à partir de l'acétylène sous pression réduite. Mais cette poudre jaune, plus hydrogénée que celle obtenue par l'acétylène seul, brûle sans déflagrer.

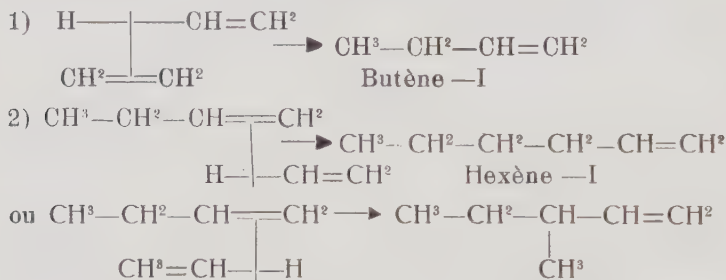
En résumé, la diminution de pression de l'acétylène provoque, ainsi que nous l'avons déjà vu, un abaissement du rendement en carbures légers. Avec le mélange utilisé, il ne se forme pas de ces carbures en quantité mesurable et, par fixation de l'hydrogène sur les produits solides de la condensation, on obtient une poudre jaune qui ne déflagre pas par chauffage. D'autre part, en présence d'un excès d'hydrogène, l'acétylène est en partie transformé en méthane.

CHAPITRE IV

Action de l'effluve sur l'éthylène

Le mécanisme de l'action de l'effluve étant ainsi déterminé pour l'acétylène, nous nous sommes demandé s'il ne serait pas possible de le généraliser en l'étendant aux carbures types des séries éthylénique et saturée.

Nous avons alors entrepris l'étude de l'action de l'effluve sur l'éthylène, action, qui, d'après le mécanisme précédent, pourrait dès lors être schématisée:



en considérant seulement le cas de l'activation de l'éthylène.

HISTORIQUE

Les premiers auteurs qui ont soumis l'éthylène, de la même façon que l'acétylène, à l'action de l'effluve électrique ont observé la formation de liquides odorants, mobiles, devenant visqueux par action prolongée de l'effluve, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'éther (1), et de gaz composés d'hydrogène, d'acétylène et d'éthane (2).

Ces liquides ont des poids moléculaires élevés: Losanitsch et Jovitschitsch (3) obtiennent des carbures de point d'ébullition supérieur à 200° et Jovitschitsch (4) signale un produit jaune rougeâtre de poids moléculaire voisin de 420.

(1) Thénard: C.R. 76 1873 I. p. 1513.

de Wilde: Ber. d. D. Ch. Ges. 7 (1874) p. 1555.

(2) Berthelot: An. de Ch. et Ph. (5) No. 10 (1877) p. 73. C. R. 126 (1898), 1 p. 569.

(3) Losanitsch et Jovitschitsch: Ber. d. D. Ch. Ges. 30 p. 135 (1897).

(4) Jovitschitsch: Mon. f. Ch. 29 p. 1-15 (1908).

Dans ces conditions, l'analyse élémentaire ne permet pas d'accorder avec certitude une formule globale à ces carbures, d'autant plus qu'ils absorbent rapidement l'oxygène de l'air, ce qui provoque un déficit dans les dosages de carbone et d'hydrogène (1); Berthelot leur attribue la formule $(C^8H^{14})^n$, Losanitsch et Jovitschitsch $(C^2H^4)^n$, Jovitschitsch $C^{30}H^{54}$.

Losanitsch signale encore (2) que l'éthylène électrocondensé contient une partie entraînable à la vapeur d'eau (liquide incolore, huileux $C^{16}H^{30}$) et une partie non entraînable (masse rouge épaisse $C^{26}H^{44}$) absorbant toutes deux l'oxygène de l'air, en se transformant respectivement en $C^{16}H^{30}O$ et $C^{26}H^{44}O_2$.

Les composés oxygénés obtenus ne fixent pas le brome : ils ne sont donc pas saturés, ce qui ne peut avoir lieu que s'ils sont cycliques.

Plus récemment, Demjanow et Prjanischnikow (3) ont réussi à obtenir des fractions plus volatiles, contenant en particulier des carbures éthyléniques dont les plus simples, d'après leur point d'ébullition, seraient des trimères (C^6H^{12}) de l'éthylène. De plus (4), les différentes fractions renferment aussi des carbures saturés en proportion d'autant plus grande que leur point d'ébullition est plus bas, de telle sorte que le procédé de polymérisation doit être accompagné d'une autre distribution des atomes d'hydrogène, aboutissant à des carbures saturés qui, étant plus stables, subissent moins facilement des transformations et se rencontrent dans les fractions les plus légères.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation de l'éthylène.

L'éthylène utilisé a été préparé par déshydratation catalytique de l'alcool éthylique sur de l'alumine précipitée de l'alun d'ammonium par un excès d'ammoniaque. En opérant à une température de 360° , on obtient un gaz contenant plus de 98 % d'éthylène.

(1) Mil. Z. Yovitchitch : Bul. Ac. R. de Belgique, classe des Sciences (5) 10 p. 465-477 (1924) et C. 1925 I p. 1473.

(2) Losanitsch: Ber. d. D. Ch. Ges.: 40 p. 4656-4666. — Mon. Für Ch. 29 p. 753-762 (1908). — Ber. d. D. Ch. Ges. 42 p. 4399 (1909).

(3) Demjanow et Prjanischnikow: Journal Ph. Russe, 58, p. 462-473 (1916). C. 1927 1 p. 53.

(4) Prjanischnikow: Ber. d. D. Ch. Ges. Juin 1928 p. 1359.

Condensation de l'éthylène.

L'appareil utilisé à cet effet est le même que précédemment. Le passage de l'effluve, dont on règle l'intensité à la manière habituelle, se manifeste par une absorption rapide, cependant inférieure à celle que l'on observe avec l'acétylène pour une même intensité. La vitesse d'absorption diminue un peu au cours de l'expérience.

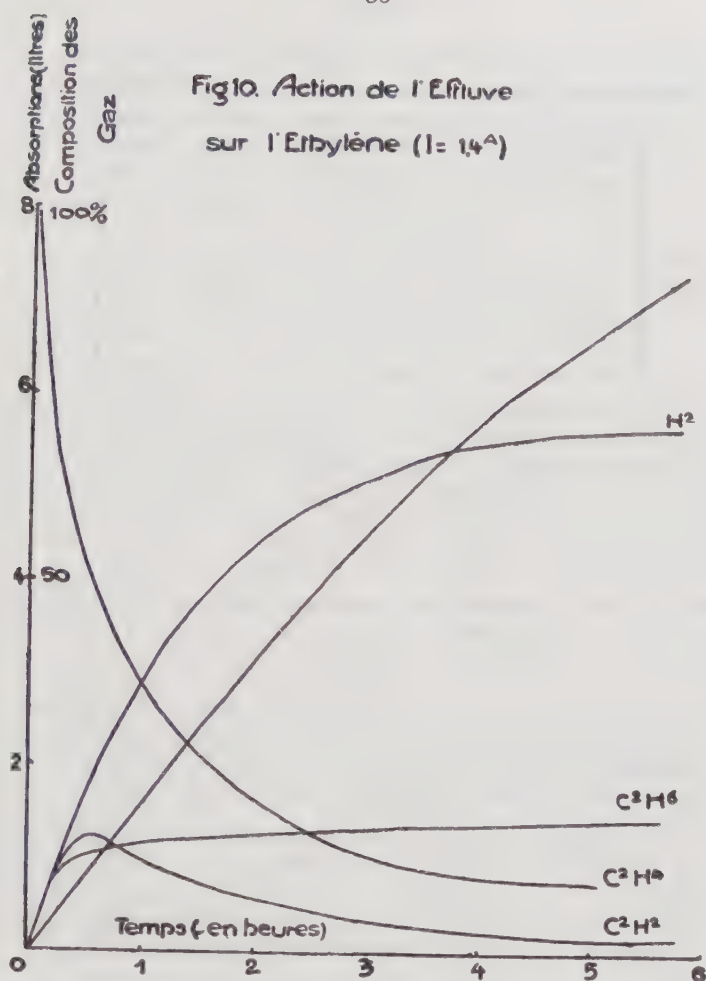
Les parois de l'effluveur se recouvrent lentement d'une pellicule jaunâtre, plus claire et moins abondante que celle concernant l'acétylène, collant aux doigts, soluble dans l'éther, brunissant par l'acide nitrique fumant sans déflagrer et brûlant avec une flamme fuligineuse.

Un liquide mobile, incolore ou très légèrement jaunâtre, se condense dans les tubes refroidis à -70° .

Les résultats concernant des expériences effectuées avec des intensités de 1 A et $1,4\text{ A}$ sont indiqués dans le tableau suivant. On voit que la vitesse d'absorption augmente avec l'intensité utilisée. La fig. 10 représente l'expérience II.

Temps	Volumes absor- bés	Inten- sités (A)	Tension à l'écla- teur (V)	Intensité primaire (A)	Tension au primaire (V)	Analyse des Gaz			
						C ² H ⁴	C ² H ²	C ² H ⁶	H ²
0	0	1	5000	3,2	55	99			0,8
15m	210 cc	0,95	5000	3,1	52	72,9	6,7	10,1	10,1
30	450					65	10,9	10,9	13,1
45	715					54,6	15,3	11,5	16,7
1h	920					49	15,5	13	21,5
1h 20	1130					42	15,7	14,2	26,8
2h 10	1530	1,2				38,4	12,1	16,9	31,4
3h 10	2010	1,45	4800	3,6	49	30,6	11,5	17,8	38,9
4h	2335	1,5	4300	3,5	49	25,1	12,1	19,5	42,1
II									
0	0	1,35	5200		52	99			0,8
15	360		5200			66,3	10,8	10,8	10,8
30	825					49,5	15,6	12,7	20,6
45	1250					40,8	13,9	12,9	31,3
1h	1635					35,4	11,8	15,5	36,5
3h	4480	1,45	5100	5,3	52	13,2	4,4	16,4	65,3
5h 10	6690					9,4	2,2	18,2	70,1
5h 45	7235					11	2,1	16,9	69,3

Fig 10. Action de l'Effluve
sur l'Éthylène ($l = 1,4^A$)



Composition des gaz. — Alors que, pour l'acétylène, la richesse des gaz en acétylène diminuait lentement, et que les gaz étrangers étaient presque uniquement composés d'hydrogène, dans le cas présent, la composition du gaz en éthylène diminue rapidement et, outre l'hydrogène, il se forme de l'acétylène et de l'éthane en quantités notables. Le reste est constitué par de petites quantités de carbures éthyléniques supérieurs.

Il est à remarquer que, en dépit des vitesses d'absorption très différentes observées dans les deux expériences précé-

dentes, la richesse des gaz en chacun des constituants est sensiblement la même pour une même valeur de l'absorption.

Absorptions		C ² H ⁴	C ² H ²	C ² H ⁶	H ²
1 litre	I	47 %	16	13,5	23
	II	45	15,5	13,5	25
2 litres	I	30	11	18,5	38
	II	31	10,5	15	41

Formation d'acétylène. — La quantité d'acétylène produit passe rapidement par un maximum d'environ 16 % puis décroît lentement. La forme de cette courbe est celle de la courbe des concentrations des corps intermédiaires B dans les réactions successives :



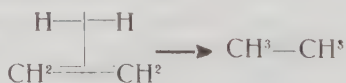
Et, en effet, l'acétylène qui se forme à partir de l'éthylène par perte d'hydrogène :



se condense ensuite, ainsi que nous le verrons lors de l'étude des liquides obtenus, notamment en formant des carbures acétyléniques vrais, et, d'autre part, est en partie absorbé par dissolution dans les carbures condensés à -70° :

Un fait très important doit être retenu de cette formation d'acétylène : c'est que, *alors que l'effluve électrique est incapable de déshydrogéner l'acétylène avec production de carbone, il est susceptible d'enlever une molécule d'hydrogène à l'éthylène et de le transformer ainsi en acétylène.*

Formation d'éthane. — Inversement, une certaine quantité d'éthane prend naissance par fixation d'une molécule d'hydrogène activée sur la molécule d'éthylène.



La proportion d'éthane, qui augmente rapidement au début, atteint à la fin des expériences 18 % environ. Il est à penser, d'après la forme des courbes, et d'après les essais signalés plus loin au sujet de l'éthane, qu'en continuant l'expérience

plus longtemps, la quantité d'éthane diminuerait par suite de sa condensation, mais, celle-ci étant plus lente que celle de l'acétylène, le maximum correspondant à l'éthane est beaucoup moins accentué que celui de l'acétylène.

ETUDE DES CARBURES CONDENSES.

A la fin du passage de l'effluve, on retrouve dans les condenseurs un liquide incolore ou à peine jaunâtre, obtenu avec un bon rendement, puisque le résidu adhérent aux parois de l'effluveur ne représente que 5 à 10 % du poids de l'éthylène introduit. En laissant les condenseurs reprendre la température ordinaire et en ouvrant la communication avec l'appareil distillatoire dont le ballon a été préalablement refroidi à -60° , on constate que le liquide bout et qu'une certaine partie vient se condenser dans le ballon. Si l'on chauffe alors les condenseurs à 60° , une fraction plus abondante se liquéfie dans le ballon. Laisant alors ce dernier reprendre lentement la température ambiante, on recueille dans un petit condenseur refroidi par de la neige carbonique un liquide dont le point d'ébullition, mesuré au moyen d'un thermomètre plongeant dans le liquide, varie de -2° à $+8^{\circ}$.

Cette fraction légère étant enlevée, on refroidit à nouveau le ballon à -60° et on y recueille les carbures qui s'échappent des condenseurs à la température ordinaire sous une pression d'une dizaine de centimètres de mercure. Il reste alors dans les condenseurs une très faible quantité de carbures supérieurs jaunes.

La fraction qui a distillé, rectifiée à la pression ordinaire, se sépare en deux portions principales :

1° Entre 35° et 45° , distille une portion plus ou moins importante qui, dans certaines expériences, n'existe pas.

2° Entre 65° et 77° , une autre portion plus importante que la précédente.

Il reste un résidu très faible.

Les carbures résultant de la condensation de l'éthylène se divisent donc en deux fractions importantes :

1° des carbures gazeux à la température ordinaire, bouillant vers 0° ;

2° des carbures liquides bouillant entre 65° et 77° .

Une troisième fraction 35° à 45° n'existe pas dans toutes les expériences.

Le rendement en carbures entraînables par le courant gazeux, dans une opération bien conduite, atteint 90 % environ de l'éthylène absorbé. Une expérience a donné les résultats suivants :

Ethylène condensé : 9,8 lit., soit	9 gr.
Résines recouvrant l'effluveur	0,8 gr.
Carbures P.Eh. 0°	4 gr.
Carbures 35°—45°	0,4 gr.
Carbures 65°—77°	1,2 gr.
Carbures supérieurs	0,7 gr.

Ces résultats montrent déjà que nous sommes arrivé à obtenir des carbures plus simples que ceux jusqu'ici signalés, dont les plus légers, entrevus par Demjanow et Prjanischnikow (1) seraient des trimères (C^6H^{12}) de l'éthylène, dont le point d'ébullition est certainement voisin de 70°.

Nous allons maintenant examiner successivement ces différentes fractions.

CARBURES GAZEUX

Lorsque ces carbures sont liquéfiés, ils constituent un liquide incolore mobile dont le point d'ébullition est voisin de 0°. Un thermomètre plongé dans le liquide passe de —2° à +8° au cours de la distillation.

Ces carbures gazeux sont solubles dans le chloroforme. La solution chloroformique, refroidie par de la glace, décolore rapidement une solution chloroformique de brome. Après élimination de l'excès de brome à la soude puis à l'eau et séchage sur sulfate de soude, le chloroforme est distillé. Le liquide restant, rectifié dans le vide, laisse passer à 68°-75° sous 24 mm., un dérivé bromé incolore, bouillant à 160°-164° à la pression atmosphérique et contenant 75,19 % de brome.

Dosage de brome :

Dérivé bromé	0,570 gr.
Ag Br	1,0072 gr.
Br %	75,19

Calculé pour

C^4H^8 Br ²	74,07
--------------------------------	-------

Il y a donc dans ces carbures légers un butène C^4H^8 .

(1) Loc. cit.

Constitution du butène. — Afin de déterminer la présence du butène —1 : $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$ ou du butène —2 : $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_3$, nous avons soumis les carbures légers à l'ozonisation. Par décomposition des ozonides, le butène —1 conduit à l'aldéhyde formique et à l'aldéhyde propionique, le butène —2 à l'aldéhyde acétique.

Ozonisation. — 2 gr. 5 de carbures légers sont dissous dans 30 cc. de chloroforme. La solution refroidie à -40° est traitée pendant 4 heures par un courant d'oxygène ozonisé à 6,7 %, à une vitesse de 200 cc. à la minute.

Après distillation dans le vide du chloroforme, on obtient un résidu de 1,09 gr. que l'on décompose par l'eau glacée. La solution aqueuse possède les caractéristiques suivantes :

- 1° Réaction positive de l'eau oxygénée par le sulfate titanique;
- 2° Réaction positive du formol (résorcine à 1/2 % et SO^4H_2);
- 3° Réaction positive de l'aldéhyde propionique (pipéridine et nitroprussiate) (coloration bleue);
- 4° Réaction négative de l'acétaldéhyde (diméthylamine et nitroprussiate).

L'ensemble de ces réactions indique la présence du butène —1 $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$, dont le point d'ébullition est -5° .

Dans les carbures gazeux, on trouve aussi des carbures acétyléniques vrais. En ajoutant un peu de réactif cuivreux à la portion de ces carbures bouillant jusqu'à 42° , on obtient un précipité orangé peu abondant, tandis que le liquide restant laisse précipiter des traces de dérivé cuivreux jaune.

La présence de ces dérivés acétyléniques vrais peut s'expliquer par la condensation de l'acétylène libéré par l'effluve.

Enfin, il existe aussi des carbures saturés dans les carbures légers.

En effet, on peut d'abord remarquer que la quantité de brome fixée par une quantité déterminée de carbures est bien inférieure à celle correspondant au butène : 3 cc. 5 de carbures (dont la densité doit être voisine de 0,6) ne fixent

que 3 cc. d'une solution de brome à 36 %, soit 1,08 gr., alors que 56 gr. de butène fixent 160 gr. de brome.

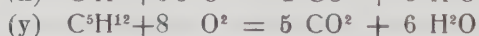
Nous avons alors amené l'ensemble de ces carbures à l'état gazeux et nous avons procédé à leur analyse complète.

La portion légère analysée provenait d'une opération où la portion 34-45° était particulièrement abondante. Nous l'avons séparée de cette dernière portion, puis nous l'avons elle-même divisée en trois portions en recueillant ce qui distillait en la maintenant successivement à 0°, à 5°, à 18°.

1° Carbures distillant de 0 à +5°.

Carbures acétyléniques			Combustion des carbures saturés	
		4,5 %	Carbures	9,8 cc.
Ethylène dissous	12,7		Oxygène	54,3
Butène	9,7		Contraction totale	
Carbures saturés	72,9		(CO ₂ compris) .	64,1

Les chiffres de la combustion correspondent à peu près au butane : nous avons attribué la différence à une petite quantité de pentane qui proviendrait de la portion 35°-45°.



$$\text{D'où} \begin{cases} x+y = 9,8 & \text{Il y a donc 9,53cc de butane} \\ 6,5x+8y = 54,3 & \phantom{\text{Il y a donc}} 0,27\text{cc de pentane} \end{cases}$$

2° Les fractions distillant au-dessous de 0° et au-dessus de 45° sont un peu moins pures : elles contiennent respectivement un peu de propane et un peu de pentane non séparés.

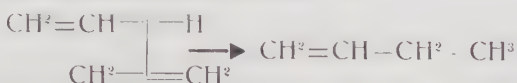
En résumé, nous voyons que les carbures à point d'ébullition voisin de 0° sont composés de butane (P. Eb. + 1°) et de butène-1 (P. Eb. — 5°) ayant entraîné des carbures voisins dans leur distillation. La quantité de butane est d'ailleurs plus grande que celle de butène.

MECANISME DE LA FORMATION DU BUTENE ET DU BUTANE

La formation du butène-1 s'explique par le mécanisme indiqué précédemment au sujet de l'acétylène. Une molécule d'éthylène activé

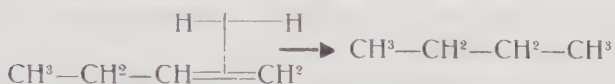


se fixe sur une molécule non activée :



Quant au butane, on peut expliquer sa présence de deux manières :

1° Par fixation d'hydrogène activé sur la double liaison du butène :



2° Par fixation d'éthane activé sur l'éthylène :



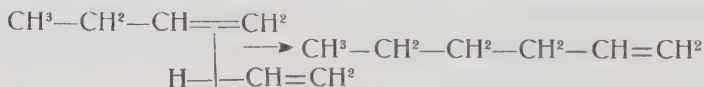
L'action primaire de l'effluve sur l'éthylène est donc bien, comme dans le cas de l'acétylène, une activation de la liaison C-H qui donne naissance à des molécules activées $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{H}$. Mais, alors que pour l'acétylène, il n'y avait pas un apport d'énergie suffisant pour libérer de l'hydrogène et du carbone, l'éthylène peut être assez activé pour que, deux atomes d'hydrogène se détachant d'une molécule $\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{H}$, une certaine quantité d'acétylène prenne naissance.

CARBURES 65°—77°

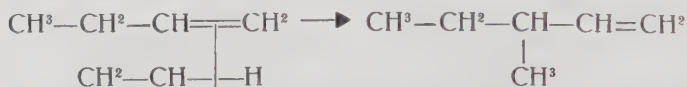
Ces carbures contiennent également des carbures non saturés, que l'on peut absorber par l'acide sulfurique en les traitant d'abord par des acides étendus, puis de plus en plus concentrés. On évite ainsi la formation de goudrons qu'on observe en opérant immédiatement avec l'acide concentré. A la fin du traitement, une petite couche de carbures surnage. Mais, alors que pour les carbures gazeux, la quantité de butane était supérieure à celle du butène, dans le cas présent, ce sont les carbures non saturés qui dominent. Pour

2 cc. 5 de carbures 65°-77°, la couche surnageante est inférieure à 1 cc. D'ailleurs, Prjanischnikow avait déjà observé que les carbures obtenus par action de l'effluve sur les carbures éthyléniques contenaient d'autant moins de carbures saturés que leur poids moléculaire était plus élevé.

Ces carbures non saturés renferment de petites quantités de carbures acétyléniques vrais : avec le réactif cuivreux, on obtient un précipité rouge orangé peu abondant. Nous avons alors pensé que la majeure partie du carbure non saturé devait être constituée, ainsi que le mécanisme précédent permet de l'imaginer, par de l'hexène-1 obtenu par fixation d'une molécule d'éthylène activé sur le butène-1



ou bien, si la molécule d'éthylène se fixe de l'autre façon, par du méthylpentène-1



Ces carbures étant dissous dans du chloroforme, on y ajoute en refroidissant, une solution chloroformique de brome jusqu'à ce que la solution ne se décolore plus.

Après lavage à la soude puis à l'eau, on sèche la solution sur du sulfate de soude et distille le chloroforme. Il reste alors un liquide bouillant à 81° sous 14,5 mm., point correspondant au point d'ébullition indiqué plus loin pour le dérivé bromé de l'hexène-1 préparé à partir de l'hexane (82°-85° sous 17 mm.).

On peut vérifier la position de la double liaison dans la molécule de l'hexène en transformant ce dernier en ozonide.

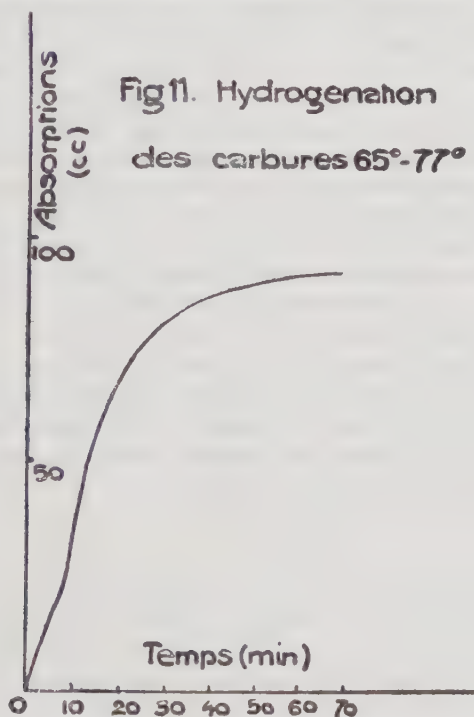
On dissout 1,8 gr. de carbures, bouillant de 65 à 77°, dans 20 cc. de chloroforme et on y fait passer pendant 1 h. 1/2 un courant d'oxygène ozonisé à 6,7 %, à la vitesse de 200 cc. à la minute. A ce moment, la solution ne décolore plus le brome en solution chloroformique.

On distille alors le chloroforme sous pression réduite à la température ordinaire et on obtient 1,2 gr. de produit visqueux que l'on décompose à l'eau glacée puis en chauffant au bain-marie à reflux.

On effectue ensuite la recherche des aldéhydes formique, acétique et propionique, caractéristiques respectivement d'une double liaison en 1,2 ou 3.

Seule, la réaction de l'aldéhyde formique (résorcine + acide sulfurique) est positive, ce qui indique bien la présence de l'hexène-1 ou du méthylpentène-1.

Enfin, les carbures 65°-77° sont hydrogénables en milieu liquide en présence de nickel. 1 gramme de ces carbures dissous dans 25 cc. d'anisol, est hydrogéné à la température ordinaire et absorbe 230 cc. d'hydrogène à 20°, alors que s'il n'y avait que de l'hexène il faudrait 285 cc. La présence d'une petite quantité de carbures acétyléniques dans ces carbures provoque d'ailleurs, comme dans l'hydrogénation des trimères de l'acétylène, une augmentation de la vitesse d'absorption au cours de l'hydrogénation (fig. 11).



Nous n'avons pas déterminé la nature exacte des carbures éthyléniques bouillant entre 65° et 77° : hexène-1 ou

méthyl-3-pentène-1. Nous avons admis que nous étions en présence d'hexène-1.

Nous avons cependant vérifié que la formation de ces carbures était bien due à l'action de l'éthylène activé sur le butène. Au lieu de condenser énergiquement les gaz échappés de l'effluveur au moyen de deux tubes refroidis à -60° , nous n'avons utilisé qu'un seul de ces tubes, de façon à permettre le retour dans l'effluveur d'une certaine quantité des carbures les plus légers. Dans ces conditions, nous avons constaté que la quantité de carbures bouillant entre 65° et 77° augmentait.

Avec deux condenseurs, 9,8 l. d'éthylène nous en ont donné 1,17 gr.; avec un seul, 6 l. nous en ont fourni 1,8 gr. Le butène entré à nouveau dans l'effluveur, en réagissant sur l'éthylène, a augmenté le rendement en carbures 65° - 77° .

Quant aux carbures saturés, que nous n'avons pas étudiés, on peut supposer qu'ils se forment à partir du butène et de l'éthane comme le butane à partir de l'éthylène et de l'éthane, ou bien encore par hydrogénation de l'hexène. Cette généralisation du mécanisme de l'action de l'effluve permet d'expliquer pourquoi les carbures éthyléniques sont moins abondants dans les fractions légères que dans les fractions plus lourdes: les carbures éthyléniques réagissant plus vite que les carbures saturés ayant le même nombre d'atomes de carbone, la formation des carbures éthyléniques supérieurs sera plus favorisée que celle des carbures saturés correspondants.

Quant aux portions intermédiaires, telles que celle bouillant de 35° à 45° , qui sont plus ou moins abondantes suivant les cas, elles doivent provenir de la coupure des autres molécules. Nous verrons un exemple de ces coupures dans le cas de l'action de l'effluve sur l'hexane.

CHAPITRE V

ACTION DE L'EFFLUVE SUR L'ETHANE

Contrairement aux carbures éthyléniques et acétyléniques, les carbures saturés ont été peu étudiés quant à leur façon de se comporter vis-à-vis de l'effluve. Nous avons vu que l'éthylène se condensait un peu plus lentement que l'acétylène; lorsqu'on passe de l'éthylène à l'éthane, la différence est beaucoup plus nette : en se plaçant dans les mêmes conditions, l'absorption durant la première heure est inférieure à 100 cc. D'autre part, le dégagement intense d'hydrogène qui se produit fait rapidement diminuer cette vitesse d'absorption, de telle sorte qu'à la fin de l'opération on n'obtient qu'une ou deux gouttes de liquides condensés que l'on n'a pu encore étudier.

Berthelot (1) a déjà signalé que l'éthane, sous l'action de l'effluve, donne naissance à de petites quantités d'éthylène et d'acétylène. Mais au bout de vingt-quatre heures d'effluve, on retrouve presque uniquement de l'hydrogène. Le rapport exact des éléments condensés correspond à la formule $C^{10}H^{18}$. Le produit obtenu possède une odeur rappelant celle de l'essence de térébenthine.

Nous avons repris cette expérience avec de l'éthane préparé par décomposition du bromure d'éthylmagnésium par l'eau. Le gaz est purifié par passage dans plusieurs laveurs à acide sulfurique concentré, puis dans un tube refroidi vers -40° . L'éthane ainsi obtenu contient :

$$\begin{array}{l} C^2H^6 : 96\% \\ H^2 : 4\% \end{array}$$

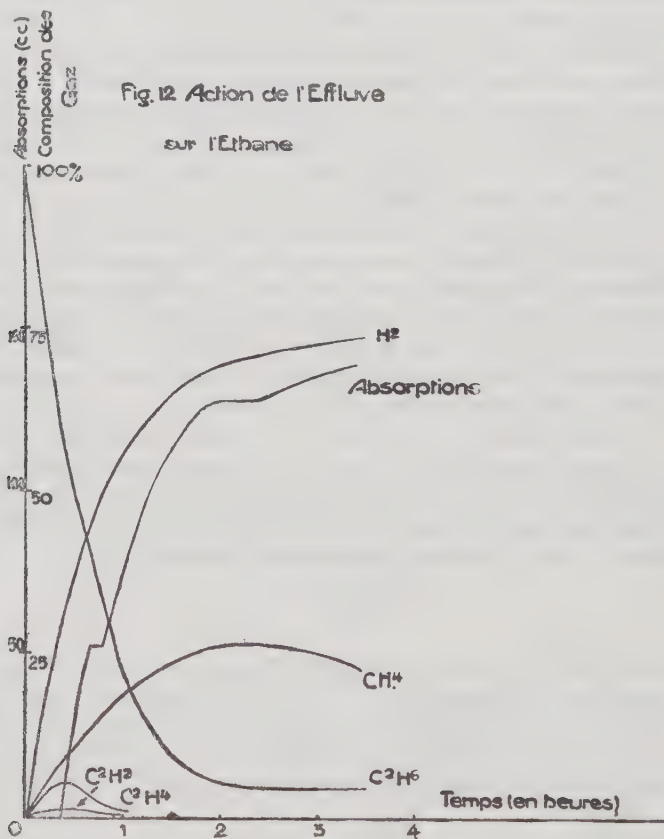
Nous l'avons soumis à l'effluve dans l'appareil déjà utilisé, mais en ne plaçant dans le circuit gazeux qu'un seul condenseur refroidi, de façon à diminuer le volume et à rendre ainsi plus sensibles les variations de composition des gaz, que la faible vitesse de condensation nous portait à croire lentes.

(1) Berthelot; Annales de P. et C., 5^e série 19 (1877). C. R. 126 p. 568.

Au début du passage de l'effluve, la pression augmente dans l'appareil, puis elle redescend et au bout d'une vingtaine de minutes, l'absorption commence. Au bout de deux heures, 130 cc. d'éthane frais ont pénétré dans l'appareil; à ce moment la vitesse d'absorption diminue rapidement.

Nous avons suivi la réaction en effectuant quelques prises de gaz, ce qui provoque le remplacement des gaz par la quantité correspondante d'éthane frais, de telle sorte qu'après chaque prise l'absorption est arrêtée pendant quelque temps.

La marche d'une expérience est consignée dans la courbe (fig. 12) et le tableau suivants:



Temps (heures)	Volumen absor- bés (cc)	Pression (cm d'eau)	Inten- sité (A)	Tension à l'écla- teur (V)	Inten- sité pri- maire (A)	Tension primaire (V)	Composition des Gaz				
							C ² H ⁶	C ² H ⁴	C ² H ²	H ²	CH ⁴
0	0		1,45	5,200	5,15	50	96			4	
15	0	20	1,55	5,000	5,3	46	70,1	4,5	1,1	18,4	5,3
22	0	Commence- ment de l'absorp- tion									
24	5										
31	26		1,7	4,600	5,9	35					
40	52	4					38,6	2,7	1,1	43,9	13,4
48	52	0									
2h	128	2	1,5	5,000	5	48	5,2			69,2	25,5
2h 27		0	1,7	4,850	5,5	34					
3h 30	138,5						4,4			73,0	22,4

A chaque prise de gaz, nous avons constaté, au moyen du réactif cuivreux, la présence de l'acétylène : l'intensité de la réaction passe par un maximum, et vers la fin on n'obtient plus qu'une coloration rose, que n'accompagne aucun précipité, ce qui correspond à des traces infimes. Ces analyses de gaz montrent que l'éthane, sous l'action de l'effluve, se transforme en éthylène.



L'éthylène atteint une richesse maximum de 5 % environ, puis décroît par suite de sa condensation et de sa transformation en acétylène, d'une manière analogue à ce que nous avons vu au chapitre IV.

L'acétylène étant produit à partir de l'éthylène atteint un maximum (1 %) inférieur à celui de ce dernier. La formation d'éthylène et d'acétylène se faisant avec augmentation de volume, doit être la cause de l'augmentation initiale de la pression. Donc, comme dans le cas de l'éthylène, l'action de l'effluve se manifeste par une activation des liaisons C-H suffisante pour détacher une molécule d'hydrogène. Mais l'éthane est encore plus sensible que l'éthylène, car il se produit aussi d'importantes quantités de méthane, atteignant un maximum de 25 %, puis diminuant par suite de leur condensation, ce qui provoque alors l'absorption de nouvelles quantités d'éthane. Cette formation de méthane,

dès le début de l'expérience, peut être attribuée à la rupture de la liaison >C—C< qui donne naissance à des radicaux méthyle; ceux-ci sont immédiatement hydrogénés et transformés en méthane.

Nous avons obtenu une à deux gouttes de liquide dans le condenseur, tandis que les parois de l'effluveur se recouvraient d'une couche transparente, d'un jaune très pâle, de produits solides capables de brûler sans déflagrer.

Ainsi que Berthelot l'avait déjà signalé, ces produits liquides ont une odeur forte rappelant celle de l'essence de térébenthine et que l'on peut attribuer à des produits cycliques.

Tandis que, dans le cas de l'éthylène et de l'acétylène, l'activation de la liaison C-H provoquait la formation de carbures aliphatiques (en considérant seulement les réactions primaires), dans le cas de l'éthane, la rupture de la liaison C-C est susceptible de modifier la forme de la chaîne carbonée au cours de la condensation et les radicaux doivent se regrouper en formant des carbures cycliques.

CHAPITRE VI

Action de l'effluve sur le méthane

L'action de l'effluve sur le méthane a été également étudiée par Berthelot (1) qui obtint ainsi de très faibles quantités de produits à odeur de térébenthine. Au début, il se forme un peu d'acétylène tandis que le gaz final est presque uniquement composé d'hydrogène. Le rapport des éléments condensés est sensiblement le même que pour l'éthane et correspond à $C^{10}H^{18}$.

Nous avons repris l'étude de l'action de l'effluve sur du méthane préparé d'une manière analogue à l'éthane, par décomposition de l'iodure de méthylmagnésium par l'eau; le méthane ainsi obtenu est presque pur : après lavage à l'acide sulfurique, il contient seulement de petites quantités d'hydrogène et d'éthane.

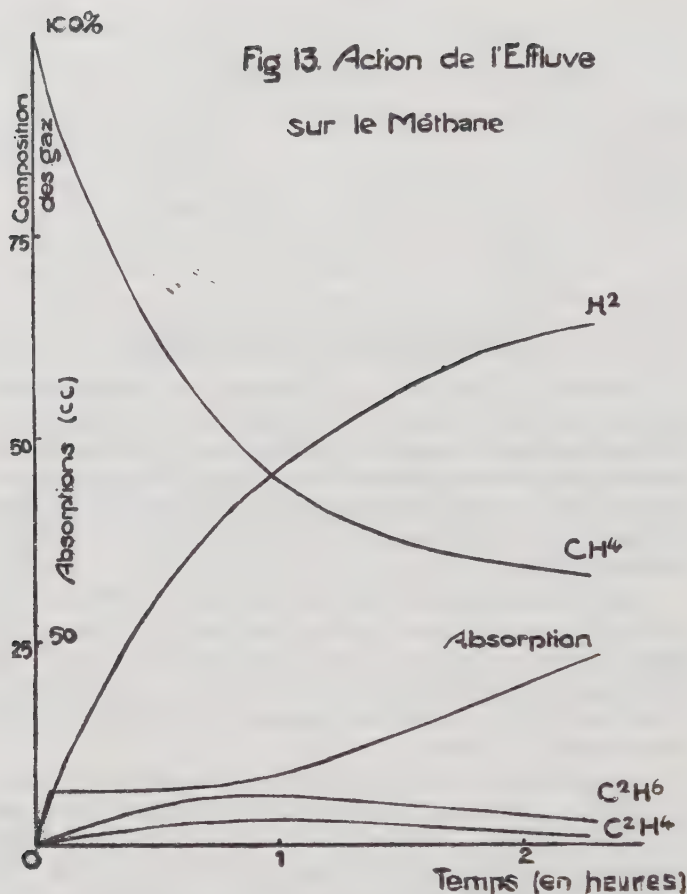
L'expérience a été effectuée dans l'appareil précédent. Au début, il se produit une très faible absorption, d'environ 10 cc., qui s'arrête pendant une demi-heure durant laquelle la pression monte, mais moins que pour l'éthane (4 cm. d'eau environ), puis l'absorption reprend, encore plus lente qu'avec ce dernier : au bout de deux heures, 40 cc. seulement de méthane frais sont entrés dans l'appareil. Pendant ce temps, les parois de l'effluveur se recouvrent d'une mince pellicule jaunâtre.

De même que dans le cas de l'éthane, à chaque prise de gaz correspond un ralentissement de l'absorption dû au remplacement d'une certaine quantité de gaz par du méthane frais.

Les résultats d'une expérience sont indiqués dans la courbe (fig. 13) et le tableau suivants :

(1) Berthelot : An. de P. et C. 5^e série 10 (1877). C. R. 126 p. 568.

Fig 13. Action de l'Effluve
sur le Méthane



Temps (heures)	Volumes absor- bés (cc)	Pression	Inten- sité (A)	Tension à l'écla- teur (V)	Inten- sité pri- maire (A)	Inten- sité pri- maire (V)	Composition des Gaz				
							CH ₄	C ² H ⁶	C ² H ⁴	C ² H ²	H ²
0	0										
2 m	10		1,3	5.600							
3	13										
6		la pression monte pression max. (4 cc eau)					88		1,1	0,5	10,2
14			1,5	5.800		54	80,5	1,4	1,1	0,5	16,2
34	14		1,45	5.900	4,6	54	59,3	5,1	2,5	0,5	32,4
1h	17		1,42	5.900	4,05	53					
2h20	45		1,45	5.700	4,1	51	32,9	2,8	1,2		63

La recherche qualitative de l'acétylène par le réactif cuivreux montre qu'il s'en forme de faibles quantités, car au moment où il paraît y en avoir le plus, c'est à peine si l'on observe la formation d'un précipité. Au début et à la fin de la réaction, on n'obtient qu'une coloration rose. Les analyses de gaz indiquent la formation d'éthane, d'éthylène et d'acétylène dont les proportions passent toutes par un maximum.

L'action primaire de l'effluve sur le méthane est également une rupture de la liaison C-H qui donne en particulier naissance à des radicaux méthyle qui s'unissent en partie en éthane.

Le maximum de l'éthane étant supérieur à celui de l'éthylène, auquel celui de l'acétylène est inférieur, la formation de l'éthylène doit être due à la déshydrogénation de l'éthane et non pas à l'union de deux radicaux $=CH^2$ obtenus directement à partir du méthane. On pourrait cependant attribuer ce fait à la plus grande vitesse de condensation de l'acétylène, puis de l'éthylène. Il se forme aussi de grandes quantités d'hydrogène, tandis que la richesse des gaz en méthane diminue, mais, réciproquement, l'éthane sous l'action de l'effluve conduit au méthane, de telle sorte que la richesse en méthane diminue lentement.

A la fin de l'opération, on obtient une à deux gouttes de liquides condensés, solubles dans le chloroforme, décolorant le brome et ne précipitant pas le chlorure cuivreux ammoniacal.

L'odeur rappelle également celle de l'essence de térébenthine : il doit y avoir des corps cycliques dont la formation pourrait être expliquée, comme dans le cas de l'éthane, par l'union des radicaux libérés par la rupture de la liaison C-H. On pourrait alors attribuer la forme particulière de la courbe d'absorption aux phénomènes suivants : au début de l'expérience, le méthane est dédoublé en hydrogène et radicaux dont la condensation provoque une légère absorption ; l'éthane, qui s'est formé à partir du méthane sans changement de volume ($2CH^4 \rightarrow C^2H^6 + H^2$) est alors en quantité suffisante pour que son dédoublement avec augmentation de volume ($C^2H^6 \rightarrow C^2H^4 + H^2$), l'emporte : l'absorption est arrêtée ; elle reprend ensuite lorsque la condensation de l'éthylène et de l'acétylène devient prépondérante.

CHAPITRE VII

Comparaisons entre les différentes actions de l'effluve sur les carbures gazeux (1)

Nous avons vu dans les chapitres précédents qu'au fur et à mesure que la molécule était plus hydrogénée l'action de l'effluve sur les carbures était de plus en plus profonde.

Avec l'acétylène, l'activation de la liaison C-H n'est pas suffisante pour libérer de l'hydrogène et produire du carbone (il faudrait pour ce faire s'adresser à l'arc électrique) : les molécules **activées** $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{H}$, analogues à des molécules d'hydracides, se fixent sur les molécules non activées, ce qui permet d'isoler ainsi les trimères C_6H_6 .

La molécule de l'éthylène est déjà plus sensible : elle se transforme d'abord en molécules **activées** : $\text{H}^2\text{C}=\text{CH}-\text{H}$, $\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{H}$ qui se condensent (production de butène, d'hexène) et l'activation est suffisante pour libérer une molécule d'hydrogène et produire de l'acétylène qui se condense ensuite. Par suite de la libération d'hydrogène naissant, une certaine quantité de carbures saturés prennent naissance (éthane, butane).

L'éthane est encore plus sensible. Non seulement il y a élimination d'hydrogène par rupture de la liaison C-H (avec production d'éthylène puis d'acétylène), mais il y a aussi activation de la liaison C-C et les radicaux ainsi libérés, d'une part, sous l'action de l'hydrogène, se transforment en méthane et, d'autre part, ne condensent en carbures sans doute cycliques.

Enfin, le méthane, par rupture des liaisons C-C, est transformé en hydrogène et en éthane et sa condensation paraît être très voisine de celle de ce dernier.

Mais si l'action de l'effluve conduit à des substances dont la nature est de plus en plus différente de celle du

(1) Au cours de l'étude de l'effluve sur l'hexane, figureront quelques renseignements sur l'action de l'effluve sur le propylène.

produit initial, par contre la vitesse de condensation diminue, lorsqu'on passe de l'acétylène au méthane. Elle diminue surtout en passant de l'éthylène à l'éthane, car, avant que toute condensation se produise, il faut que, par une séparation préalable d'hydrogène, des carbures non saturés soient formés. Leur présence est nécessaire à la formation de produits plus condensés. Cette séparation d'hydrogène à partir des carbures saturés doit être plus difficile que l'activation des molécules non saturées et, de plus, elle provoque une diminution de la vitesse de condensation au cours de l'expérience.

DEUXIEME PARTIE

ACTION DE L'EFFLUVE SUR LES VAPEURS DE CARBURES LIQUIDES

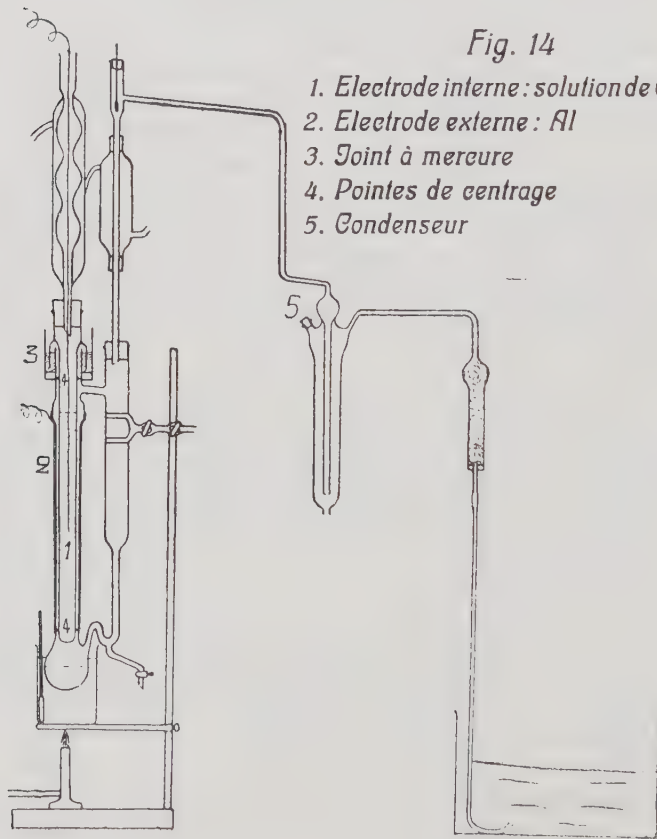
CHAPITRE I^{er}

Généralités

Le tube effluveur utilisé pour l'étude de l'action de l'effluve sur les vapeurs de carbures liquides, représenté par la figure ci-contre (fig. 14), se compose d'un tube extérieur en verre Pyrex et d'un tube intérieur en verre de Thuringe, ayant chacun 1,2 mm. d'épaisseur.

Fig. 14

1. Electrode interne : solution de CaCl_2
2. Electrode externe : Al
3. Joint à mercure
4. Pointes de centrage
5. Condenseur



L'emploi de deux tubes en Pyrex est à rejeter, car, lors du passage de l'effluve, il se produit, sans doute aux endroits où se trouvent des bulles, de petits trous placés l'un en face de l'autre dans les deux tubes.

Tube extérieur. — Il comprend une partie cylindrique d'environ 30 cm. de haut et de 30 mm. de diamètre extérieur à la partie supérieure de laquelle un renflement analogue à celui de l'effluveur à gaz évite la rupture du tube. Cette partie cylindrique est entourée d'une feuille d'aluminium qui recouvre le renflement jusqu'en son milieu et qui sert d'électrode extérieure.

Le liquide à effluer est porté à l'ébullition dans une boule d'environ 100 cc. placée à la partie inférieure. Les vapeurs sont soumises à l'effluve dans la partie cylindrique calorifugée par un rouleau de papier d'amiante. Les gaz formés se dégagent par une tubulure latérale et, par un tube cylindrique surmonté d'un réfrigérant, gagnent un condenseur refroidi à -70° , puis, par l'intermédiaire d'un tube de chlorure de calcium, la cuve à eau. Les gouttes de liquide condensées par le réfrigérant retombent dans le tube cylindrique à la partie inférieure duquel un tube en S les ramène dans la boule.

Au-dessus de la tubulure latérale est placé le joint à mercure.

Tube intérieur. — Il est formé d'un tube cylindrique de 40 cm. de long et de 24 mm. de diamètre extérieur à la partie supérieure duquel une couronne de 3 cm. de haut plonge dans le joint à mercure. Le centrage du tube dans le tube extérieur est assuré par deux séries de pointes de centrage situées l'une à la partie inférieure, l'autre à la partie supérieure du tube intérieur. L'extrémité inférieure de ce dernier arrive au sommet de la boule. Les diamètres des deux tubes sont choisis de façon que la distance d'effluve soit comprise entre 1 et 2 mm.

L'électrode interne est constituée par une solution conductrice dont on remplit le tube intérieur jusqu'à la hauteur du renflement, et bouillant quelques degrés plus haut que le liquide étudié. Un réfrigérant permet de maintenir cette solution à la même concentration. De cette façon, il est possible d'étudier l'action de l'effluve sur les vapeurs de liquides à une température aussi basse que possible.

CHAPITRE II

Action de l'effluve sur les vapeurs de benzène

HISTORIQUE

De même que les carbures gazeux, le benzène a été transformé jusqu'ici sous l'action de l'effluve, en produits à poids moléculaire élevé, de constitution inconnue.

Losanitsch (1) a obtenu une solution jaune foncé qui, après évaporation du benzène, abandonne un résidu solide, insoluble dans l'éther, et un résidu liquide (poids moléculaire 320), soluble dans l'éther, et dont une partie, liquide, est entraînable à la vapeur d'eau, et dont l'autre, constituée par un solide rouge, ne l'est pas.

Le dosage du carbone et de l'hydrogène dans ces diverses parties accuse un déficit dû à l'absorption de l'oxygène de l'air, déficit pouvant s'élever jusqu'à 5 %. En négligeant cet oxygène, le dosage des portions obtenues avant la séparation par la vapeur d'eau correspond à la formule $C^{24}H^{25}$, celui de la partie entraînable à $(C^6H^6)^n$ et celui de la partie non entraînable à la vapeur d'eau à $C^{24}H^{26}$.

PARTIE EXPERIMENTALE

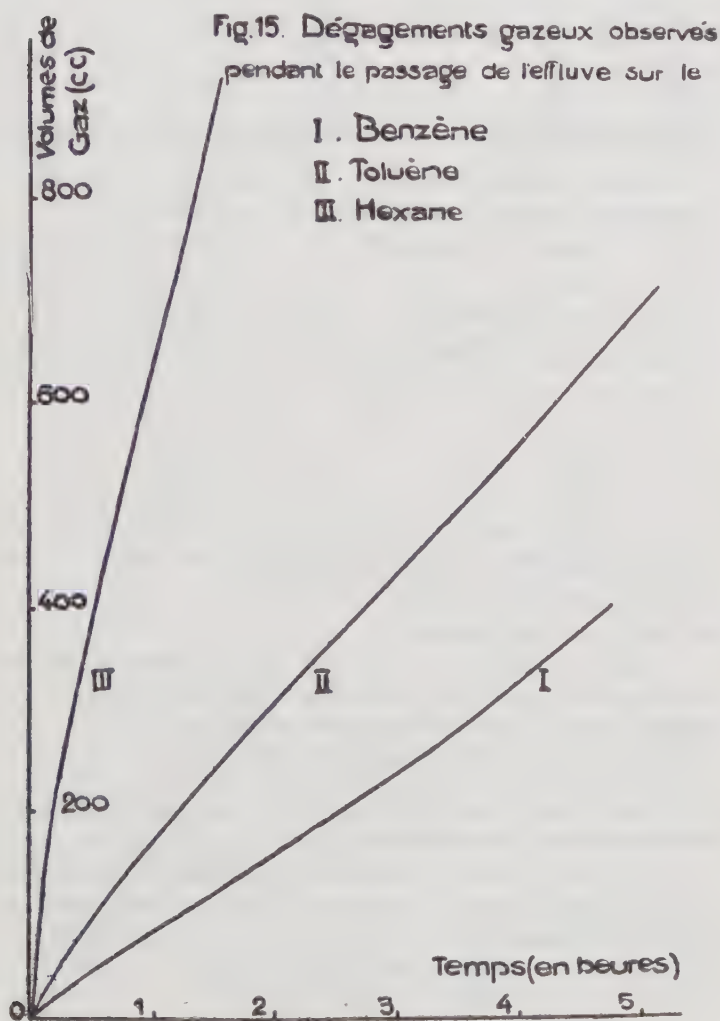
Pour étudier l'action de l'effluve sur le benzène, on opère de la façon suivante :

On place 30 gr. de benzène cryoscopique, redistillé au préalable, dans l'appareil à effluve et l'on chauffe au bain d'huile à 130°. Dans l'électrode intérieure, on met de l'eau rendue conductrice par un peu de chlorure de calcium. Le point d'ébullition de cette solution est donc très voisin de 100°. Lorsque les vapeurs de benzène dépassent le renflement, on commence à faire passer l'effluve. Ce passage se manifeste aussitôt par l'apparition de fumées blanches.

(1) Losanitsch: Ber. d. D. Ch. Ges. 41 p. 2683 (1908) et 42 p. 4394 (1910).

On règle l'effluve à la résonance et on limite la puissance fournie au primaire de façon que l'effluve soit voisin du minimum; l'intensité qui traverse l'effluveur est alors de 0,7 à 0,8 A. Au début, la tension aux bornes de l'éclateur diminue pour se stabiliser ensuite.

Un dégagement gazeux régulier se produit, ainsi que le montrent la courbe et le tableau suivants (fig. 15) :



Temps (heures et minutes)	Volume dégagé (cm ³)	Intensité (Ampères)	Tension aux bornes de l'éclateur (Volts)	Intensité au primaire (Ampères)	Tension au primaire (Volts)
0	0	0A85	4.500 V	3A95	56 V
20	25cc	0 83	4.150	4 1	56
1h 05	90	0 8	4.000	4 2	54
1h 45	135	0 75	4.050		
2h 45	215	0 75	4.100	3 75	52
4h 45	407	0 75	4.100	3 75	52

Les gaz dégagés contiennent de l'acétylène à une teneur sensiblement constante au cours d'une expérience :

de 0 h. 40 à 1 h. 40 30,9 %

de 2 h. à 3 h. 32,5 %

de 3 h. 40 à 5 h. 32,5 %

Une analyse des 100 derniers centimètres cubes de gaz a donné les résultats suivants :

H² 52 %

C²H² 32,8 %

C²H⁴ 7,2 %

C²H⁶ 7,2 %

Carbures éthylniques sup. 0,8 %

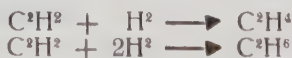
Cette analyse montre que l'effluve agit sur le benzène de deux façons différentes :

1° Par ouverture du noyau par une réaction inverse de la synthèse à partir de l'acétylène C⁶H⁶ → 3C²H². Ce sont les liaisons de C à C qui sont alors rompues.

2° Par rupture des liaisons C-H.

Nous retrouverons d'ailleurs dans les produits résultants la confirmation de ce résultat.

L'acétylène formé se trouvant en présence d'un grand excès d'hydrogène naissant est alors transformé en partie en éthylène et éthane



En tenant compte de la production d'éthylène et d'éthane, les volumes d'hydrogène et d'acétylène initialement formés seraient donc :

$$\begin{array}{rcl} \text{H}^2 & = & 73,6 \\ \text{C}^2\text{H}^2 & = & 47,2 \\ \hline & & 120,8 \end{array} \quad \text{soit } \% \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{H}^2 : 60,9 \\ \text{C}^2\text{H}^2 : 39,1 \end{array} \right.$$

Etude du liquide obtenu.

Il reste au fond de la boule, après passage de l'effluve, un liquide limpide, rouge, ne présentant pas la réaction des carbures acétyléniques vrais.

On distille d'abord sous la pression ordinaire le benzène non transformé; puis le liquide rouge foncé restant est distillé sous pression réduite, et l'on obtient les fractions suivantes :

1° de 105° à 120° sous 14 mm., un liquide jaune clair qui par refroidissement abandonne quelques cristaux blancs. Poids 0,8 gr.;

2° de 120° à 126° sous 14 mm.; cette portion cristallise dans le séparateur en cristaux blancs imprégnés d'un liquide jaune. Poids 1 gr.;

3° de 126° à 145° sous 14 mm., un liquide jaune clair. Poids 1 gr.

Ce qui reste dans le ballon (1 gr. 6) est soluble dans le chloroforme chaud; on obtient une solution brune d'où l'on peut précipiter, par addition d'éther de pétrole, une poudre jaune, soluble dans le benzène. Cette solution benzénique, évaporée, laisse déposer des lamelles brunes, brillantes, d'aspect corné.

Examen des portions 1), 2) et 3).

Les portions 1) et 3), refroidies dans un mélange d'acétone et de neige carbonique, deviennent visqueuses et, en les laissant réchauffer doucement, elles cristallisent en partie. On filtre rapidement alors qu'elles ne sont pas encore à la température ambiante et il reste sur filtre de petits cristaux blancs que l'on sépare. On recommence plusieurs fois l'opération sur le liquide filtré.

Les cristaux ainsi séparés sont réunis à la portion 2). Les cristaux ont une odeur douce, agréable, rappelant celle du diphényle. Après trois recristallisations dans l'alcool chaud, on obtient des lamelles blanches onctueuses fondant

à 68°-69°. En les mélangeant à du diphényle, le point de fusion n'est pas changé. Cependant, le dosage du carbone et de l'hydrogène ne correspond pas au diphényle :

Poids de substance : 83,2 mg H²O : 55 mg CO² : 282,6 mg

Trouvé : C^o/_o 92,65 H^o/_o : 7,39

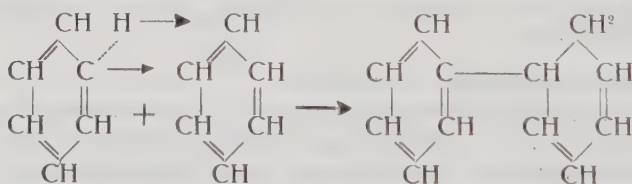
Calculé pour C⁶H⁵—C⁶H⁵ 93,46 : 6,54

Calculé pour (C⁶H⁶)ⁿ 92,26 : 7,74

La composition trouvée est intermédiaire entre celle du diphényle et celle d'un polymère du benzène.

Nous avons alors recherché s'il n'existait pas des polymères connus du benzène et nous avons trouvé en particulier un dihydrodiphényle solide, fondant à 66°-66,5° (1), point très voisin du point de fusion du diphényle (69°-70°) et un autre dihydrodiphényle (2) liquide, bouillant à 247°-248°. Sous 14 mm., le point d'ébullition de ce dernier ne doit pas être éloigné de 150°. Les formules développées de ces deux dihydrodiphényles sont d'ailleurs inconnues. Nous avons alors supposé que le passage du benzène au diphényle s'effectuait par l'intermédiaire de dihydrodiphényles, ces derniers étant obtenus à partir du benzène de la même façon que le butène à partir de l'éthylène.

Une molécule de benzène, activée par l'éloignement d'un atome d'hydrogène du reste de la molécule, se fixerait sur une molécule non activée. La façon la plus simple de concevoir cette fixation est d'imaginer que l'hydrogène et le radical C⁶H⁵ se fixent sur une des doubles liaisons de l'autre molécule.



Il est évident que cette représentation est purement schématique et que, étant donné les états différents des corps accompagnant le diphényle — corps solides et liquides — il doit exister dans ces mélanges plusieurs dihydrodiphényles isomères.

(1) Knoevenagel: Annalen 289 p. 168 (1896).

(2) Bamberger et Lodier: Ber. d. D. Ch. Ges. 21 p. 843 (1888).

Une confirmation de cette manière de voir nous a été fournie au cours d'une expérience dans laquelle le dégagement gazeux était plus abondant que dans les autres; 500 cc. au lieu de 180 cc. en deux heures.

Après élimination du benzène, la solution obtenue laisse distiller entre 120° et 126° sous 14 mm. un corps, cristallisant par refroidissement, et que n'accompagne aucun liquide bouillant au même point ou quelques degrés plus haut. Après une seule cristallisation dans l'alcool bouillant, il se forme des lamelles brillantes (F. 68°-70°) beaucoup mieux formées que les lamelles précédemment obtenues après trois recristallisations, et dont l'analyse correspond à celle du diphényle :

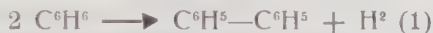
Poids de substance: 213,8 mg H²O: 125,7 mg CO²: 727,7 mg

Trouvé: C% 92,85 H% 6,57

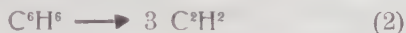
Calculé pour C⁶H⁵—C⁶H⁵ 93,46 6,54

On peut dès lors interpréter cette expérience de la façon suivante: sans doute par suite d'un effluve un peu plus fort, les dihydrodiphényles intermédiaires se sont décomposés en diphényle et en hydrogène, ce qui explique l'augmentation du dégagement gazeux.

La formation d'hydrogène est donc représentée par le schéma (1)



et celle de l'acétylène par le schéma (2)



Les proportions d'hydrogène et d'acétylène initialement formées étant respectivement de 60,9 et de 39,1, on en déduit que la quantité de benzène réagissant suivant (1) est proportionnelle à 60,9×2=121,8 et suivant (2) à 39,1 : 3=13.

L'action prépondérante de l'effluve sur les vapeurs du benzène est donc l'activation de la liaison C-H puisque la quantité de benzène transformée en diphényle est environ 10 fois plus grande que la quantité transformée en acétylène et que d'autre part le diphényle n'est dû qu'à la déshydrogénation d'une partie des dimères du benzène initialement obtenus. Ces dihydrodiphényles liquides, séparés de la majeure partie du diphényle, évoluent d'ailleurs lentement: le mélange incolore ou légèrement jaunâtre devient visqueux, orangé et abandonne encore quelques cristaux de diphényle.

CHAPITRE III

Action de l'effluve sur les vapeurs de toluène

PARTIE EXPERIMENTALE

On opère de la même façon que pour le benzène, en remplissant le tube intérieur avec une solution de chlorure de calcium bouillant à 117°-118°.

Le ballon, où l'on a introduit 30 gr. de toluène rectifié, est chauffé au bain d'huile à 160°. Quand l'effluveur est plein de vapeurs de toluène, on règle l'effluve de façon que l'intensité H.F. soit identique à celle déjà utilisée pour le benzène (0A85) afin de pouvoir comparer les résultats.

Le passage de l'effluve se manifeste par l'apparition de fumées blanches et par un dégagement gazeux régulier, plus rapide que pour le benzène effluvé (voir fig. 15). De même que dans le cas du benzène, la tension aux bornes de l'éclateur diminue au début de l'expérience.

Temps (Heures et minutes)	Volume de gaz dégagé (cm ³)	Inten- sité (Amp)	Tension aux bornes de l'éclateur (Volts)	Intensité au primaire (Ampères)	Tension au primaire (Volts)
0	0	0,85	4.450	4,75	29
40	120	0,83	4.000	5	26
2h 55	415	0,75	4.000	4,7	26
3h 30	491				
4h 20	616	0,78	4.000	4,9	26
5h 05	716				

Gaz dégagés. — Les gaz dégagés traversent le condenseur refroidi sans rien abandonner. On y caractérise l'acétylène au moyen de réactif cuivreux.

Deux analyses effectuées sur les gaz dégagés entre 0'4 — 0'5 et 0'6 — 0'7 donnent les résultats suivants :

	Prise I	Prise II
H ²	58,4	59,2
C ² H ² et autres carbures acétyléniques vrais	10,6	10,7
C ² H ⁴	8,8	12
C ² H ⁶	4	4,9
CH ⁴	14,1	11
Carbures éthyléniques homologues	3,8	2

De même que dans le cas du benzène, le dégagement d'hydrogène est beaucoup plus important que celui d'acétylène : en attribuant à l'acétylène et à l'hydrogène la formation d'éthylène et d'éthane, la production initiale d'hydrogène est environ trois fois plus forte que celle de l'acétylène.

Les gaz diffèrent de ceux que l'on obtient à partir du benzène par la présence d'importantes quantités de méthane.

Etude du liquide obtenu.

A la fin de l'opération, il reste, au fond du tube, un liquide brun rouge d'aspect analogue à celui que fournit le benzène. Sur le tube intérieur de l'effluveur, il n'y a aucun dépôt, tandis que sur la paroi du tube extérieur, on trouve quelques traces de produits solides.

Le liquide rouge est alors distillé à la pression ordinaire de façon à séparer le toluène qui n'a pas réagi. Il reste un liquide, ayant l'aspect d'une huile de graissage, et que l'on peut séparer en plusieurs fractions par distillation sous pression réduite.

1° Quelques gouttes de liquide distillent à 60° sous 18 mm.;

2° A partir de 110° sous 18 mm., le thermomètre monte régulièrement tandis que le liquide distille lentement jusqu'à ce que l'on atteigne l'intervalle 140°-145°, où il distille plus abondamment. Poids 3,6 gr.;

3° Il reste dans le ballon une substance visqueuse dont quelques gouttes distillent à 227°-240° sous 4 mm.; le reste est constitué par une substance brune soluble dans le chloroforme bouillant. Par addition d'éther de pétrole, une poudre jaune clair, soluble dans le benzène, précipite. En évaporant la solution benzénique, on obtient une substance, d'aspect corné, brune, luisante, qui, pulvérisée, se présente sous la forme d'une poudre jaune brûlant avec une flamme éclair-

rante en laissant un résidu brun, et se boursoufflant sur le bloc Maquenne à 150°.

Examen de la deuxième fraction.

Refroidie dans de la neige carbonique, elle devient visqueuse; si on la laisse alors se réchauffer lentement, elle se solidifie et, quand elle a repris la température ordinaire, elle est composée de petits cristaux blancs baignés par un liquide jaunâtre. Ce liquide, décanté, se solidifie à nouveau par refroidissement. On le jette rapidement sur filtre comme on a fait dans le cas du diphenyle, et on recommence plusieurs fois la même opération sur le filtrat.

On isole ainsi une poudre blanche (1 gr.) qui, après plusieurs cristallisations dans l'alcool chaud, se transforme en fines aiguilles blanches fondant à 51°, constituées par du *dibenzyle* ($C^6H^5-CH^2-CH^2-C^6H^5$ (P. F. 52°).

Elles en ont l'odeur caractéristique et leur mélange avec le dibenzyle fond à 51,5°.

Analyse: Substance: 0,237g. H^2O : 0,1641 g. CO^2 : 0,7954 g
 $C\%$: 91,55 H^2 : 7,75
 Calculé pour $C^6H^5-CH^2-CH^2-C^6H^5$: 92,25 7,75

Le liquide accompagnant le dibenzyle est rectifié et la fraction principale distille de 130° à 136° sous 17 mm. Elle additionne le brome et noircit par addition d'acide sulfurique.

L'analyse montre qu'elle contient plus d'hydrogène que le dibenzyle, et sa composition se rapproche de celle d'un polymère du toluène.

Analyse: Substance: 0,2407 g. H^2O : 0,1833 g. CO^2 : 0,8062 g
 $C\%$: 91,37 H^2 : 8,52
 Calculé pour $C^6H^5-CH^2-CH^2-C^6H^5$: 92,25 7,75
 ($C^6H^5-CH^3$)_n: 91,25 8,75

MECANISME DE L'ACTION DE L'EFFLUVE SUR LE TOLUENE

1° La formation de dibenzyle et la présence d'hydrogène dans les gaz montrent que l'effluve agit sur la chaîne latérale du toluène par rupture d'une liaison C-H:

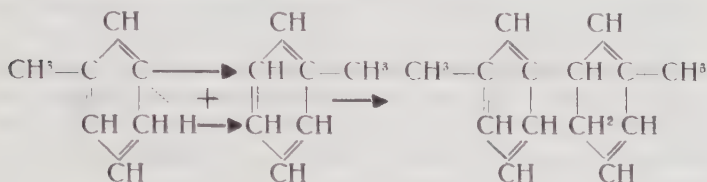


Cette action est à rapprocher de la formation d'éthane à partir de méthane :



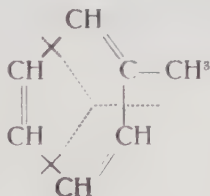
2° La portion liquide bouillant légèrement au-dessus du dibenzyle (130°-136° sous 17 mm.) a une composition correspondant à $(\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^3)_n$ et son point d'ébullition, voisin de celui du dibenzyle, permet de lui attribuer la formule d'un dimère du toluène.

Celui-ci serait obtenu de la façon déjà observée sur le benzène. Par activation d'une liaison C-H du noyau, une molécule de toluène deviendrait susceptible de se fixer sur une molécule non activée et l'on obtiendrait ainsi un diméthylhydriphényle, par exemple :

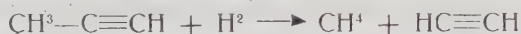


Suivant la position, par rapport aux CH^3 , de l'hydrogène activé, d'une part, et de la double liaison mise en jeu, d'autre part, on pourrait obtenir tous les dérivés où les CH^3 sont situés chacun sur un noyau, et, comme il peut y avoir isomérisation, on recueille un mélange complexe d'isomères. Ceux-ci, retombant dans la boule inférieure de l'effluveur, restent encore soumis à l'effluve et perdent en partie de l'hydrogène en se transformant en diméthylidiphényles.

3° La présence d'acétylène et peut-être d'autres carbures acétyléniques vrais (qui précipitent aussi le réactif de Lebeau) d'une part, et de méthane d'autre part, peut être attribuée à la destruction de la molécule du toluène par rupture des liaisons C-C. On peut imaginer que le noyau se coupe d'abord :



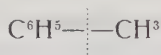
en deux molécules d'acétylène et une d'allylène, gaz tous deux absorbables au réactif de Lebeau, et qu'une partie de l'allylène, sous l'influence de l'effluve et de l'hydrogène, se transforme en acétylène et méthane :



Dans ce cas, le volume de méthane obtenu devrait être inférieur au tiers du volume de carbures acétyléniques. Or, en supposant que l'éthylène et l'éthane sont entièrement dûs à l'hydrogénation de l'acétylène, les deux analyses de gaz précédentes donnent, pour quantités respectives de carbures acétyléniques et de méthane :

Carbures acétyléniques	23,4	27,6
CH ⁴	14,1	11

La quantité de méthane est donc supérieure à la quantité escomptée. On pourrait attribuer ce fait à la production de méthane par hydrogénation de l'éthane sous l'influence de l'effluve, mais la vitesse de transformation de l'éthane est trop lente pour que cette hypothèse ait grande valeur. On peut supposer que la chaîne latérale est d'abord séparée du noyau



et les radicaux hydrogénés ensuite en benzène et méthane, ou bien encore que, par union de deux radicaux semblables, il se forme du diphenyle et de l'éthane. Mais nous n'avons pas caractérisé le diphenyle dans ce mélange, accompagnant le dibenzyle. Cette dernière manière d'envisager la production de méthane par rupture préalable de la liaison entre le carbone latéral et le carbone nucléaire permet d'envisager une quantité de méthane supérieure au 1/3 de celle d'acétylène.

Enfin, l'action de l'effluve sur le toluène montre qu'au fur et à mesure que la molécule se complique, les possibilités d'actions variées augmentent et que l'effluve les réalise toutes, l'activation des liaisons C-H étant cependant prépondérante.

CHAPITRE IV

Action de l'effluve sur les vapeurs d'hexane

L'action de l'effluve est intéressante à étudier sur l'hexane, car c'est un exemple de la complexité qu'elle peut atteindre lorsqu'elle se fait sentir sur des molécules riches en hydrogène et de poids moléculaire déjà élevé.

HISTORIQUE

Losanitsch a déjà étudié cette action (1). L'hexane se transforme en gaz (contenant H^2 : 40 %, carbures saturés : 58 %, carbures non saturés : 2 %) et en produits condensés, absorbant l'oxygène de l'air, dont une partie, entraînable à la vapeur d'eau, est un liquide incolore, mobile, odorant; le reste est constitué par une masse jaune clair.

La partie entraînable peut être distillée et les différentes portions, abstraction faite de l'oxygène, ont des compositions correspondant sensiblement aux formules :

Fractions :

100-110°	120-140°	160-180°	180-200°	140-160/16 mm	Portion non entraînable
C^7H^{16}	$C^{10}H^{22}$	$C^{12}H^{26}$	$C^{14}H^{30}$	C_nH^{2n}	$C^{20}H^{33}$

La quantité de carbures non saturés formée est peu importante et elle est moins grande que celle dégagée par un homologue inférieur, l'isopentane.

PARTIE EXPERIMENTALE

On place 40 gr. d'hexane rectifié, bouillant à 68°-69°, dans l'appareil, en mettant dans le tube intérieur la solution de chlorure de calcium déjà employée pour le benzène. Le passage de l'effluve au travers des vapeurs d'hexane, le bain d'huile étant maintenu aux environs de 120°, se manifeste par un dégagement gazeux abondant, ce qui différencie nettement l'hexane du toluène et encore plus du benzène (voir fig. 15).

Dans le condenseur refroidi à — 70°, on recueille un liquide abondant, tandis que, pour le toluène et le benzène,

(1) Losanitsch: Ber. d. D. Ch. Ges. 42, 4394 (1909).

on n'y trouvait que quelques gouttelettes de ces corps, entraînées par les gaz dégagés.

Les différentes caractéristiques d'une expérience sont consignées dans le tableau suivant :

Temps (Heures et minutes)	Volume dégagé (cm ³)	Intensité (Ampères)	Tension aux bornes de l'éclateur (Volts)	Intensité au primaire (Ampères)	Tension au primaire (Volts)
0	0	0,85	5.300	3,9	47
6	120				
45	500				
1h	660				
2h	1160				
3h	1660	0,83	5.100	3,6	45
4h 40	2475				
5h 40	3050	0,93	4.600	4,1	32
7h 30	4150	0,95	5.350	4,2	47
10h	5320	0,93	5.350	4,1	46

Les gaz dégagés présentent très nettement la réaction de l'acétylène au réactif cuivreux.

Les analyses des prises de gaz, effectuées aux moments indiqués dans le tableau ci-dessus, ont donné les résultats suivants :

	Prise I	Prise II	Prise III
H ²	41,5 %	44,4	43,8
C ² H ²	7,6	6	6
C ² H ⁴	19,3	21,1	22,2
CH ⁴	12,5	13,1	11,2
C ³ H ⁶	12,3	9,7	9,7
C ³ H ⁸	6,6	5,4	6,6

On trouve dans les gaz dégagés du propylène et du propane car, bouillant respectivement à — 45° et — 48°, ils sont incomplètement condensés dans un Dewar refroidi à — 70°. *Carbures condensés.*

Le liquide condensé à — 70° est ramené d'abord à — 20°, puis à la température ordinaire, et l'on analyse séparément les gaz dégagés, dont le volume total est d'environ 2 litres.

Gaz dégagés à	— 20°	+ 20°
H^2	1,2%	—
C^2H^2	6	4,3
C^3H^4	21,4	4,8
Homologues		
de l'éthylène (propylène)	42,2	60
C^3H^8 :	23,4	29,8
CH^4 :	5,5	—
Vapeurs d'hexane :		1,3

La présence du propylène et du propane a été mise en évidence de la façon suivante : on élimine les carbures à bas point d'ébullition (C^2H^2 , C^2H^4) et les vapeurs d'hexane par plusieurs distillations, puis les traces d'acétylène possibles par le réactif de Lebeau.

On absorbe alors les carbures éthyléniques par l'acide sulfurique à 63° B⁶

Prise: 18,6 cc Gaz non absorbable par SO^4H^2 5 9 cc 31,7%
16,7 5,1 30,5%
moyenne 31,1

On procède ensuite à la combustion du carbure restant:

Carbure	1,7 cc.	Calculé pour C^3H^8
CO^2	5,1	CO^2 5,1
O^2	8,5	O^2 8,6
Contraction	5,2	Contraction 5,1

Le carbure saturé à point d'ébullition voisin de — 40° est donc bien du propane C^3H^8 .

On peut alors penser que le carbure saturé l'accompagnant est du propylène C^3H^6 , dont le point d'ébullition est voisin, et dont la formation à partir de l'hexane aurait lieu d'après : $C^6H^{14} \rightarrow C^3H^6 + C^3H^8$.

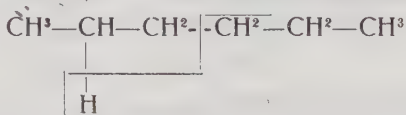
On brûle alors le mélange propane + carbure non saturé:

Carbure	2,25 cc.
CO^2	6,7
O^2	10,5
Contraction	6,05

En admettant que ce mélange contienne 31,1 % de propane (chiffre trouvé plus haut) et le reste en propylène, on trouve :

CO ²	6,75 cc.
O ²	10,5
Contraction	6

Les carbures gazeux condensables par la neige carbonique sont donc formés de propane et de propylène dont on peut expliquer la formation par dédoublement de l'hexane.



Quant aux autres carbures gazeux CH⁴, C²H², C²H⁴, nous en verrons plus loin la provenance.

Carbures restant dans l'effluveur.

A la fin de l'opération, on trouve dans l'effluveur un liquide jaune, d'où l'on extrait par distillation l'hexane n'ayant pas réagi.

Examen de l'hexane récupéré.

L'hexane, qui a distillé entre 64° et 70°, n'est pas pur. Il ne réagit pas avec le chlorure cuivreux ammoniacal, mais il fixe le brome. On ajoute le brome jusqu'à coloration du liquide, puis, après lavages à la soude diluée, à l'eau et séchage sur sulfate de soude, on distille l'hexane. Il reste alors un dérivé bromé incolore, bleuissant petit à petit P. Eb : 82°-85°/17 mm. Le dosage de brome donne les résultats suivants :

Dérivé bromé ..	0,4134 gr.
Ag Br	0,6404
Br %	65,92
Calculé pour C ⁶ H ¹² Br ²	65,55

Le dérivé bromé correspond donc à l'hexène C⁶H¹². On peut déterminer la teneur de l'hexane en hexène

1° Par la quantité de brome fixée :

1,25 gr. décolorent à froid 1,3 cc. d'une solution à 0,1 gr. de Br par cc., ce qui correspond à 0,068 gr. d'hexène, soit 5,44 %;

2° Par hydrogénation :

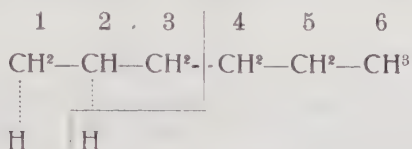
15 gr. d'hexane ont fixé en 40 minutes, d'une façon normale, 214 cc. d'hydrogène ; teneur en hexène 5,47 %.

Nous avons alors déterminé la position de la double liaison dans la molécule d'hexène au moyen des ozonides. L'hexane récupéré est traité directement, pendant 2 heures, par un courant d'oxygène ozonisé de 50 cc. par minute.

Après avoir chassé l'hexane sous pression réduite à la température ordinaire, il reste une masse visqueuse que l'on décompose par l'eau. Pour caractériser la position de la double liaison, qui peut être située en position 1, 2 ou 3, nous avons recherché les aldéhydes formique, acétique et propionique. La réaction de l'aldéhyde formique est positive (résorcine et SO^4H^2), celle de l'acétaldéhyde est négative et celle de l'aldéhyde propionique est très faiblement positive.

On peut conclure avec certitude à la présence d'hexène-1 et peut-être à de petites quantités d'hexène-3.

La formation de propylène et de propane pourrait d'ailleurs être reliée à celle de l'hexène :



L'activation de deux atomes d'hydrogène augmente l'affinité des atomes de carbone pour le reste de la molécule, de telle sorte que le C_1 est plus fortement lié à C_2 et C_2 à C_3 . L'augmentation de l'affinité de C_3 pour C_2 diminue celle de C_4 pour C_3 et il y a coupure entre ces deux carbones.

Carbures supérieurs.

Le liquide restant après le départ de l'hexane est alors distillé sous pression réduite. Un liquide incolore distille d'une façon presque continue de 45° à 120° sous 15 mm.

Ces carbures, traités par l'acide sulfurique, n'abandonnent presque rien à l'acide, qui brunit. De même, ils fixent très peu de brome. Comme la partie non saturée est peu importante, on hydrogène ces carbures de façon à éliminer les carbures éthyléniques. On peut alors, en effectuant des combustions, étudier la composition de ces carbures.

Après avoir chassé la majeure partie de l'hexane par distillation, il reste 11,2 gr. d'un liquide jaune qu'on dissout dans 30 cc. d'éther anhydre. Par hydrogénation, ils fixent 485 cc. d'hydrogène à 17° sous 760 mm.

Après avoir distillé l'éther, on fractionne le carbure qui distille de façon continue de 40° à 115° sous 13 mm.

Les différentes fractions de ces carbures ont des odeurs différentes et les derniers rappellent les produits cycliques.

La combustion des fractions ayant les points d'ébullition les mieux définis donne les résultats suivants :

1) 77°-85° sous 20 mm.

Produit : 0,0945 gr.	H ² O : 0,1292	CO ² 0,293
	C : 84,57 %	
	H : 15,29	

2) 91°-96° sous 19 mm.

Produit : 0,2701	H ² O : 0,3534
	H : 14,64 %

3) 100°-115° sous 13 mm.

Produit : 0,1479	H ² O : 0,1831	CO ² : 0,4608
	C : 85,67 %	
	H : 13,85	

On voit que le pourcentage d'hydrogène diminue quand le point d'ébullition augmente. D'autre part, comme la formule C^nH^{2n} correspond à 14,37 % d'hydrogène, les portions supérieures, dont la richesse en hydrogène est inférieure à ce chiffre, ne peuvent être que cycliques.

Les premières fractions contiendraient donc des carbures aliphatiques saturés, dont on pourrait expliquer la formation par fixation d'une molécule saturée sur une autre non saturée; par exemple, une molécule d'hexane C^6H^{14} se fixant sur une molécule d'hexène, on obtiendrait un carbure saturé $C^{12}H^{26}$ (H % 15,50).

On peut imaginer que le propylène et le propane participent à la réaction et contribuent à la formation de carbures saturés plus légers, le propylène additionnant l'hexane, et le propane se fixant sur l'hexène pour se transformer en carbures en C^9 .

D'autre part, le dédoublement de l'hexane en propane et propylène par rupture d'une des liaisons C-C libre, avant la formation de propane, des radicaux $-CH^2-CH^2-CH^3$. Si sur ces radicaux des atomes d'hydrogène déjà activés se détachent du reste, on est en présence de radicaux au moins bivalents dont la réunion peut engendrer des carbures cycli-

ques, carbures dont on pourrait aussi envisager la formation par cyclisation de l'hexane, la chaîne se fermant entre deux carbures ayant perdu des atomes d'hydrogène.

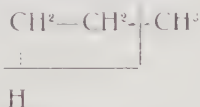
En résumé, nous avons trouvé jusqu'ici que l'hexane, sous l'influence de l'effluve, peut perdre une molécule d'hydrogène en se transformant en hexène, que, d'autre part, il se dédouble, sans doute sous l'influence de l'activation d'atomes d'hydrogène, en propylène et en propane. Cette formation de carbures non saturés permettrait d'expliquer la formation ultérieure de carbures saturés par fixation de molécules saturées sur des non saturées. Enfin, la libération des radicaux carbonés provoquerait la formation de carbures cycliques.

Il ne reste plus qu'à expliquer la présence, dans les gaz dégagés, d'importantes quantités de méthane, d'éthylène et d'acétylène.

Nous avons donc pensé que ces gaz provenaient de l'action de l'effluve sur le propane et sur le propylène, action qui, sous sa forme initiale, pourrait être schématisée :



Ce dédoublement du propane en méthane et éthylène correspondrait à celui de l'hexane en propane et propylène :



Afin de vérifier la possibilité de tels dédoublements, nous avons effectué quelques essais sur le propylène.

ACTION DE L'EFFLUVE SUR LE PROPYLENE

Berthelot (1) a déjà observé que le propylène se condense rapidement en un liquide, et qu'au bout de vingt-quatre heures, il reste, à partir de 100 volumes de propylène : H^2 : 34,2, CH^4 : 0,7; de telle sorte que le rapport des éléments condensés, correspondant à $\text{C}^{15}\text{H}^{26}$, serait peu différent des rapports concernant le méthane et l'éthylène.

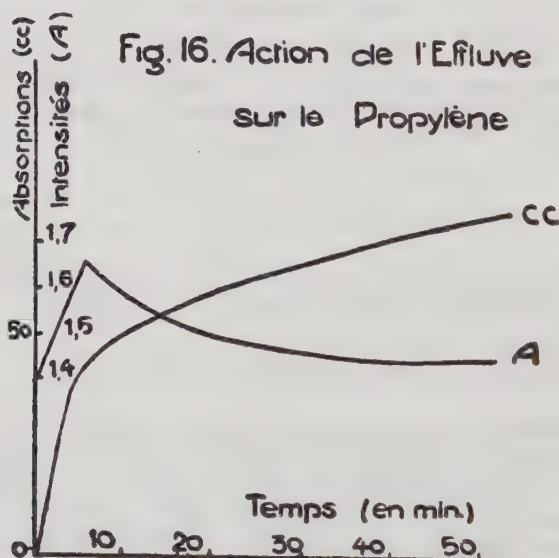
(1) Berthelot : C.R., 126, p. 568.

Nous avons opéré avec du propylène préparé, d'une manière analogue à l'éthylène, en déshydratant l'alcool propylique sur de l'alumine à 360° . Le propylène est purifié par condensation dans un récipient refroidi par de la neige carbonique. Dans ces conditions, nous avons pu obtenir du propylène à 99,4 %.

L'effluve a été réalisé de la même manière que pour les autres gaz, en ayant soin de refroidir modérément les condenseurs puisque le point d'ébullition du propylène est -45° .

Nous ne sommes pas parvenu à en condenser de grandes quantités, l'absorption s'arrêtant rapidement bien que le gaz ait encore contenu beaucoup de propylène : nous n'avons pu étudier les carbures condensés, mais nous avons obtenu certains renseignements concernant la nature des gaz.

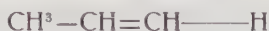
Au début, l'absorption est assez rapide, et l'intensité du courant augmente, puis, lorsque cette dernière commence à baisser, la vitesse d'absorption diminue. (fig. 16).



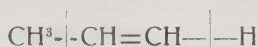
Des analyses de gaz nous ont donné les résultats suivants (1) :

(A la fin de l'absorption)		(Au maximum)	(A la fin)
C ³ H ⁶	84,1	84,1	74,6
C ² H ²	5,1	4,5	5,8
C ² H ⁶	8,3 ou 9,5	7,1 ou 9,2	4,3 ou 12
CH ⁴	2,5 ou 0	4,2 ou 0	15,3 ou 0
H ²	0 ou 1,2	0 ou 2,1	0 ou 7,6

Le propylène se décompose donc en acétylène et en un mélange de carbures saturés et d'hydrogène, puisque, sous l'action de l'effluve, les carbures saturés produisent toujours de l'hydrogène. On peut se représenter ainsi cette décomposition: sous l'influence de l'effluve un atome d'hydrogène du groupement terminal =CH² est activé:



L'affinité du C de ce groupement pour le C voisin doit alors augmenter, ce qui provoque une diminution de l'affinité de ce dernier pour le C du CH³; il y a rupture entre ces deux carbones:



Le radical CH³— et l'hydrogène naissant se condensent: entre eux ou séparément avec production d'un mélange d'hydrogène, de méthane et d'éthane.

(1) Dans ces analyses, l'hydrogène n'a pas été séparé des carbures saturés par combustion préalable, et les résultats sont exprimés en comptant les carbures, soit en méthane, soit en éthane.

TROISIEME PARTIE

CONCLUSIONS

I. — Au cours du présent travail, nous avons pu déterminer le mécanisme de l'action de l'effluve sur les différents types de carbures (carbures acétyléniques, éthyléniques, saturés, benzéniques).

Pour cela, nous avons institué des méthodes qui nous ont permis d'isoler les premiers termes de l'action de l'effluve sur ces carbures.

Nous avons particulièrement trouvé avantageux d'utiliser des effluves à haute fréquence; et, afin de soustraire autant que possible les premiers termes de la condensation à l'action de la température, d'entraîner ces substances au dehors de l'appareil en réalisant une circulation intense des gaz dans l'effluveur convenablement refroidi et traversé par un effluve peu intense.

Nous avons pu ainsi obtenir les carbures suivants et fixer le mécanisme de leur formation :

Carbure initial	Nature des réactions principales	Nature des carbures obtenus
I Acétylène	Polymérisation	Trimères (isomères du benzène) dipropargyle : $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ méthyl pentadiène : $\text{HC}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\equiv\text{CH}$ 1,4 hexadiène-ine $\text{H}^2\text{C}=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}^2$ 1,5 3 non signalées jusqu'ici
II Ethylène	a) Polymérisation b) Déshydrogénation c) Réactions dues à l'hydrogène de b)	Dimère: butène-I; trimère: hexène-I Acétylène + Hydrogène Ethane; butane; hexane
III Ethane	a) Déshydrogénation b) Coupure des liaisons C—C c) Réactions dues à l'hydrogène de a)	→ Ethylène, acétylène + hydrogène → Carbures dus à la condensation des radicaux libérés par a) et b) Méthane
IV Méthane	a) Déshydrogénation b) Réactions dues à l'éthane (voir III)	Hydrogène + radicaux qui se condensent, en particulier en éthane. Ethylène, acétylène...
V Benzène	a) Polymérisation b) Déshydrogénation c) Coupure des liaisons C—C (dépolymérisation) d) Réactions dues à l'hydrogène de b)	Dihydrodiphényles Diphényle et Hydrogène Acétylène Ethylène; éthane
VI Toluène	a) Polymérisation b) Déshydrogénation c) Coupure des liaisons C—C d) Réactions dues à l'hydrogène de b)	Diméthylidihydrodiphényles Dibenzyle et Hydrogène Acétylène; méthane Ethylène, éthane
VII Hexane	a) Déshydrogénation b) Coupure des liaisons C—C c) Addition des carbures saturés sur les non saturés d) Réactions dues au propylène et au propane	Hexène-I Propylène, propane + les carbures dus à la condensation des radicaux libérés Carbures saturés > C ₉ Propylène → Méthane + Acétylène Propane → Méthane + Ethylène

B). MECANISME DE L'ACTION DE L'EFFLUVE

Ces réactions peuvent être classées en différentes catégories:

I Réactions dues à l'activation de C—H	a) Polymérisation: ne peut être observée qu'avec les carbures non saturés
	b) Addition
	c) Deshydrogénation
II Réactions dues à l'activation de C—C	Coupure de la liaison C—C
	Condensation des radicaux obtenus
III Réactions secondaires dues à l'hydrogène naissant	Production de carbures saturés

1° Les réactions du groupe I s'expliquent en supposant que, sous l'influence de l'effluve, un certain nombre de molécules sont *activées*, l'activation consistant en un éloignement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène du reste de la molécule. Si l'énergie fournie par l'effluve n'est pas suffisante, ces atomes d'hydrogène ne se séparent pas du reste de la molécule. Les molécules activées $R\text{---}H$ sont alors analogues aux molécules d'hydracides HX et se fixent sur les molécules non activées $R\text{---}H$, si celles-ci ne sont pas saturées (polymérisation), ou sur une molécule non saturée, d'espèce différente, non activée, $R'\text{---}H$ (addition). Le passage du dimère au trimère, etc..., a lieu de la même manière. Les positions où se fixent les deux parties de la molécule: sont les mêmes que pour les hydracides, le radical R remplaçant l'atome d'halogène.

Mais, seul, l'acétylène est soumis à ce phénomène simple d'activation sans séparation d'hydrogène; dans tous les autres cas, l'énergie fournie par l'effluve est suffisante pour séparer complètement une partie des atomes d'hydrogène activés du reste de la molécule (deshydrogénation). La formation d'hydrogène naissant provoque alors un certain nombre de réactions secondaires: l'hydrogène naissant, analogue aux molécules actives, se fixe sur les carbures non saturés pour les transformer finalement en carbures saturés (réactions III).

2° Un certain nombre de réactions sont dues à la rupture de la chaîne carbonée (formation d'acétylène à partir du

benzène, de méthane à partir d'éthane). Lorsque des radicaux sont ainsi libérés, ils se condensent ensuite entre eux ou avec l'hydrogène. Dans le cas où ces réactions intéressent des carbures acycliques supérieurs, elles peuvent être considérées comme une conséquence des réactions dues à l'activation de la liaison C—H:



L'affinité de l'atome de carbone 1 pour son atome d'hydrogène activé ayant diminué, l'affinité de l'atome voisin 2 pour cet atome augmente, ce qui provoque une diminution de son affinité pour l'autre atome de carbone 3 auquel il est lié et il y a rupture de la chaîne entre 2 et 3.

II. — Au cours de cette étude sur l'effluve électrique, nous avons eu en outre l'occasion de signaler que les carbures acétyléniques vrais, contrairement aux carbures acétyléniques bisubstitués, constituent des retardateurs d'hydrogénation catalytique, puisque la vitesse d'hydrogénation d'un carbure acétylénique vrai augmente lorsque la triple liaison est transformée en double liaison, ce qui ne peut d'ailleurs avoir lieu que si la triple liaison s'hydrogène plus facilement que la double liaison.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'ACTIVATION MOLÉCULAIRE

Vu et approuvé :

PARIS, le 29 Novembre 1930.

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris :

S. CHARLÉTY.
